

# THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de Docteur ès-sciences physiques

par

**Claude CHALIN**

---

PREMIÈRE THÈSE : Contribution à la recherche du mécanisme du polissage électrolytique : nouvelle méthode d'étude du processus aux électrodes.

DEUXIÈME THÈSE : Sur l'application des ondes centimétriques à l'étude des phénomènes optiques et en particulier de la diffraction par un demi-plan.

---

Soutenues le 8 juillet 1954, devant la Commission d'examen.

## JURY :

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| MM. E. DARMOIS, | <i>Président.</i>   |
| G. CHAUDRON,    | { <i>Examineurs</i> |
| M. MORAND.      |                     |



12, Place Henri-Bergson, 12  
PARIS-(VIII<sup>e</sup>)  
1956



# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de Docteur ès-sciences physiques

par

**Claude CHALIN**

---

PREMIÈRE THÈSE : Contribution à la recherche du mécanisme du polissage électrolytique : nouvelle méthode d'étude du processus aux électrodes.

DEUXIÈME THÈSE : Sur l'application des ondes centimétriques à l'étude des phénomènes optiques et en particulier de la diffraction par un demi-plan.

---

Soutenues le 8 juillet 1954, devant la Commission d'examen.

## JURY :

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| MM. E. DARMOIS, | <i>Président.</i>   |
| G. CHAUDRON,    | } <i>Examineurs</i> |
| M. MORAND.      |                     |



12, Place Henri-Bergson, 12  
PARIS-(VIII<sup>e</sup>)  
1956

# Faculté des Sciences de l'Université de Paris

Doyen ..... M. J. PÉRÈS.

## Professeurs.

|                                   |                                                     |                                 |                                               |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| MM. G. JULIA.....                 | T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.         | MM. A. THOMAS .....             | T Biologie cellulaire.                        |
| A. DENJOY .....                   | T Théorie des Fonctions.                            | ARNULF.....                     | T Optique appliquée.                          |
| L. LUTAUD .....                   | T Géographie physique et Géologie dynamique.        | MAX MORAND .....                | T Physique.                                   |
| E. DARMOIS .....                  | T Enseignement de Physique.                         | SOLEILLET .....                 | T Physique.                                   |
| Robert LÉVY.....                  | T Physiologie comparée.                             | FORTIER .....                   | T Mécanique expérimentale des fluides.        |
| FOCH.....                         | T Mécanique physique et expérimentale.              | DANJON.....                     | T Astronomie.                                 |
| PAUTHENIER .....                  | T Électrotechnique générale.                        | FROMAGEOT .....                 | T Chimie biologique.                          |
| DE BROGLIE.....                   | T Théories physiques.                               | LAPORTE.....                    | T Physique générale et Radio-activité.        |
| JOB.....                          | T Chimie générale.                                  | JANET .....                     | T Mécanique analytique et Mécanique céleste.  |
| PRENANT .....                     | T Anatomie et Histologie comparées.                 | PETIT .....                     | T Biologie maritime.                          |
| GARNIER .....                     | T Géométrie supérieure.                             | QUENEY.....                     | T Météorologie et dynamique atmosphérique.    |
| PÉRÈS.....                        | T Mécanique des fluides et applications.            | GALLIEN .....                   | T Biologie animale (P.C.B.).                  |
| LAUGIER .....                     | T Physiologie générale.                             | EICHHORN .....                  | T Biologie végétale (P.C.B.).                 |
| M. CURIE.....                     | T Physique (P.C.B.).                                | DE CUGNAC.....                  | T Biologie végétale (P.C.B.).                 |
| G. RIBAUD.....                    | T Hautes températures.                              | M <sup>lle</sup> CAUCHOIS ..... | T Chimie-physique.                            |
| CROZE.....                        | T Physique théorique et physique céleste.           | MM. THELLIER.....               | T Physique du Globe.                          |
| DUPONT .....                      | T Théories chimiques.                               | AUDUBERT .....                  | T Electrochimie.                              |
| VALIRON.....                      | T Calcul différentiel et intégral.                  | L'HÉRITIER .....                | T Génétique.                                  |
| BARRABÉ .....                     | T Géologie structurale et géologie appliquée.       | GRIVET .....                    | T Radio-Électricité.                          |
| G. DARMOIS .....                  | T Calcul des probabilités et Physique mathématique. | PONCIN .....                    | T Mécanique des fluides.                      |
| Jacques BOURCART .                | T Géographie physique et Géologie dynamique.        | THIRY .....                     | T Mécanique appliquée.                        |
| AUBEL .....                       | T Chimie biologique.                                | DUBREIL .....                   | T Arithmétique et théorie des nombres.        |
| M <sup>me</sup> JOLIOT-CURIE..... | T Physique générale et Radio-activité.              | QUELET .....                    | T Chimie organique.                           |
| MM. PLANTEFOL .....               | T Botanique.                                        | CAGNIARD .....                  | T Géophysique appliquée.                      |
| CABANNES .....                    | T Recherches physiques.                             | CHAMPETIER.....                 | T Chimie macromoléculaire.                    |
| GRASSÉ .....                      | T Évolution des êtres organisés.                    | CUVILLIER.....                  | T Géologie structurale et Géologie appliquée. |
| PRÉVOST .....                     | T Chimie organique.                                 | JUNG.....                       | T Pétrographie.                               |
| BOULIGAND.....                    | T Application de l'analyse à la Géométrie.          | TRILLAT .....                   | T Chimie-physique.                            |
| CHAUDRON.....                     | T Chimie appliquée.                                 | WIEMANN .....                   | T Chimie (M.P.C.).                            |
| WYART .....                       | T Minéralogie.                                      | JACQUINOT .....                 | T Physique (P.C.B.).                          |
| TEISSIER.....                     | T Zoologie.                                         | VASSY.....                      | Physique de l'atmosphère.                     |
| MANGENOT .....                    | T Biologie végétale.                                | DESTOUCHES.....                 | Théories physiques.                           |
| P. AUGER .....                    | T Physique quantique et relativité.                 | M. PRUVOST .....                | T Géologie.                                   |
| MONNIER.....                      | T Physiologie des fonctions.                        | AMIEL .....                     | T Chimie (P.C.B.).                            |
| PIVETEAU.....                     | T Géologie.                                         | HOCART .....                    | T Minéralogie.                                |
| ROCARD .....                      | T Physique (E.N.S.).                                | J.-P. MATHIEU .....             | Physique (P.C.B.).                            |
| H. CARTAN.....                    | T Mathématiques (E.N.S.).                           | COUTEAUX .....                  | Biologie animale (P.C.B.).                    |
| LAFFITTE .....                    | T Chimie générale.                                  | MAY .....                       | Biologie animale (P.C.B.).                    |
| FAVARD .....                      | T Mécanique générale.                               | CHOQUET .....                   | T Calcul différentiel.                        |
| COULOMB .....                     | T Physique du Globe.                                | FELDMANN .....                  | Biologie (P.C.B.).                            |
| M <sup>me</sup> COUSIN .....      | T Biologie animale (P.C.B.).                        | GUINIER.....                    | T Physique (P.C.B.).                          |
| MM. CHRÉTIEN.....                 | T Chimie minérale.                                  | JOST.....                       | T Biologie (P.C.B.).                          |
| P. DRACH .....                    | T Zoologie.                                         | FORTET .....                    | Calcul des probabilités.                      |
| KASTLER .....                     | T Physique.                                         | SCHWARTZ .....                  | T Méthode mathématique de la Physique.        |
| ÉPHRUSSI .....                    | T Génétique.                                        | CHOUARD .....                   | T Physiologie végétale.                       |
| WURMSER .....                     | T Biologie physico-chimique.                        | MALAVARD .....                  | T Aviation.                                   |
| RIVIERE .....                     | T Géologie (P.C.B.).                                | BRELOT .....                    | T Calcul différentiel.                        |
| GAUTHERET.....                    | T Biologie végétale (P.C.B.).                       | NORMANT .....                   | T Chimie (P.C.B.).                            |
| LUCAS .....                       | T Physique.                                         | BÉNARD .....                    | Chimie (P.C.B.).                              |
|                                   |                                                     | BUVAT.....                      | Botanique (E.N.S.).                           |
|                                   |                                                     | DUGUÉ.....                      | Statistique mathématique.                     |
|                                   |                                                     | GELOSO .....                    | Chimie (P.C.B.).                              |
|                                   |                                                     | SOULAIRAC .....                 | Psychophysique.                               |
|                                   |                                                     | ULRICH .....                    | Physiologie végétale.                         |
|                                   |                                                     | MARÉCHAL .....                  | Optique théorique et appliquée.               |

Secrétaire général ..... Ch. MONIER.

# PREMIÈRE THÈSE

---

## Contribution

### à la recherche du mécanisme du polissage électrolytique : nouvelle méthode d'étude du processus aux électrodes

## Introduction

Il est important de définir par quels caractères les surfaces polies électrolytiquement se rapprochent et se différencient de celles obtenues avec la technique habituelle de polissage. Ceci nous oblige tout d'abord à préciser ce que l'on entend par l'expression « polissage électrolytique ».

Avant la découverte de ce procédé, la définition d'une surface polie était parfaitement claire et ne prêtait à aucune confusion. D'après Littré, une surface est dite polie lorsqu'elle est rendue unie et luisante par *frottement*. Le mot poli implique donc une action mécanique exercée de l'extérieur sur la surface, c'est-à-dire que tout autre méthode conduisant au même résultat ne serait pas à proprement parler un polissage et, en admettant cette définition, l'expression « polissage électrolytique » est incorrecte [1] <sup>(1)</sup>.

Un double problème se trouve ainsi posé, à savoir le polissage électrolytique est-il un polissage au sens strict du terme, et, dans le cas contraire, comment doit-on définir le but poursuivi et atteint, du point de vue état de surface, par ce procédé? Sans vouloir approfondir ces questions, nous croyons cependant devoir donner ici quelques éléments qui nous paraissent nécessaires à la suite du développement.

<sup>(1)</sup> Ce chiffre entre crochets et ceux qui suivent se rapportent à la bibliographie annexée.

A notre sens, il n'existe qu'un rapport assez lointain entre le polissage mécanique, comme défini précédemment et ce qu'on a convenu d'appeler polissage électrolytique. La seule analogie que nous trouvons entre ces deux techniques est que l'une et l'autre aboutissent à un changement d'état de surface de l'échantillon par enlèvement de matière. Nous pourrions même dire que les deux méthodes s'opposent non seulement par leurs techniques mais aussi par leurs résultats.

En effet, lorsque le polissage mécanique est appliqué à un solide, il a comme résultat d'homogénéiser l'état de la surface traitée en créant une couche superficielle différente du reste du métal (par exemple) et dont les propriétés mal connues, sont souvent très différentes de celles du métal sous-jacent. C'est cette couche perturbée soit mécaniquement (écrouissage), soit thermiquement (recristallisation), soit chimiquement qui, en général, masque les hétérogénéités du métal et permet ainsi d'obtenir un aspect brillant homogène et une microgéométrie qui, si elle se révèle très éloignée d'un plan parfait (striures, rayures), n'en est pas moins à peu près la même en tous les points de la surface.

Au contraire, un métal hétérogène soumis au « polissage électrolytique » devra présenter une surface qui, du point de vue structure, sera le prolongement direct du métal sous-jacent. Les joints de grains apparaîtront,

les inclusions seront décelées, créant ainsi une véritable « coupe » du métal. Le poli électrolytique le meilleur sera donc atteint lorsque :

1° les hétérogénéités du métal, sa structure physico-chimique seront mises en évidence (sans attaque parasite due à l'électrolyte) ;

2° un profil aussi plan que possible, compte tenu des hétérogénéités sera obtenu (pouvoir réflecteur maximum) ;

3° aucune couche différenciée appréciable n'existera à la surface du métal.

Donc, le polissage électrolytique ne donnera une surface lisse, plane et brillante, d'aspect macroscopique comparable à celui obtenu par un polissage mécanique que dans le cas d'un métal pur (monocristal) ou encore d'une solution solide. Il existe cependant des procédés industriels qui permettent d'obtenir une surface sinon lisse, du moins brillante, il s'agit du brillantage (aluminium, procédé Brytal, etc.). La terminologie employée arrive donc au paradoxe de nommer « brillantage » une technique conduisant à un résultat présentant une certaine analogie avec ceux obtenus à l'aide du polissage mécanique, et polissage une technique qui, très souvent, donne des résultats très différents.

Ces deux termes, brillantage et polissage électrolytique sont d'ailleurs couramment utilisés l'un pour l'autre, et le premier que nous avons trouvé dans la littérature est celui de « brillantage ». Il fut utilisé par Spitalsky [2] pour décrire le phénomène qu'il observait, sous certaines conditions expérimentales, au cours de l'électrolyse de l'argent (en anode) dans une solution de cyanure de potassium. Cette première étude semble être passée à peu près inaperçue, et, en 1930, P.-A. Jacquet obtenait, par voie électrochimique, une surface lisse et brillante de nickel. Il appliquait ensuite, en 1931, une technique analogue au polissage du cuivre et donnait comme exemple d'application l'examen micrographique de la structure du métal. A partir de cette époque, de nombreux chercheurs français et étrangers se penchèrent sur ce problème, et il est vraisemblable qu'en l'état actuel des choses, les quelques métaux encore réfractaires au procédé seront bientôt dotés d'une technique permettant leur polissage.

L'explication de ces nombreux travaux doit être recherchée dans les applications que le polissage électrolytique a rencontrées au cours des dernières années, particulièrement dans les domaines de la physique et de la chimie-physique. Beaucoup de propriétés des métaux sont en effet superficielles, par exemple les propriétés optiques [3], l'émission électronique, le potentiel de dissolution, etc., De plus, la possibilité d'enlever du métal sans perturber les couches sous-jacentes permet parfois l'étude des propriétés internes des métaux.

Par exemple, W.-C. Elmore [4] a étudié, par la méthode des poudres magnétiques le comportement des cristaux de fer soumis à un champ magnétique. Il

indique lui-même que le polissage mécanique de la surface du cristal est une source importante de difficultés, même si ce polissage est poursuivi jusqu'à des abrasifs à grains très fins. Par contre, en utilisant le polissage électrolytique, il a obtenu des spectres dans d'excellentes conditions.

Au laboratoire même, de nombreux travaux ont utilisé et utilisent encore le polissage électrolytique comme auxiliaire.

La dissolution progressive des couches superficielles d'un ferromagnétique a permis de prouver l'existence, souvent discutée, d'une texture magnétique macroscopique [5], [6] et d'une répartition non uniforme de la perméabilité magnétique dans l'épaisseur du métal [7].

Nous mêmes, en répartissant la densité du courant de polissage sur l'anode à l'aide d'un procédé convenable de mise sous tension de cette électrode, avons pu enlever des quantités importantes de métal [8]. Un procédé dynamique applicable aux laminés ou aux tréfilés de grande longueur consiste à entraîner l'échantillon suivant un mouvement de translation uniforme longitudinal permettant ainsi de lui faire traverser, sous tension, un bain de polissage électrolytique. Chacun des points ayant pris successivement des positions homologues dans le bain, ils ont tous cédé, à leur sortie, le même nombre de charges, et toutes choses égales par ailleurs, l'épaisseur de l'échantillon après électrolyse a été diminuée d'une façon homogène. Ce procédé, que nous avons utilisé pour des rubans d'environ 50 m de longueur, donne d'assez bons résultats, mais on est limité dans l'amincissement par les frottements qui provoquent des ruptures de l'échantillon lorsque l'épaisseur atteint environ 20  $\mu\text{m}$ . On pourrait probablement améliorer les résultats déjà obtenus, mais il ne semble pas que l'on puisse espérer obtenir par cette méthode des épaisseurs de l'ordre de quelques microns.

Nous avons obtenu de telles épaisseurs par un procédé statique valable sur des échantillons de section parallélépipédique et dans lequel la répartition uniforme de la densité de courant est assurée par un support-anode en laiton, par exemple, soigneusement poli auparavant et de plusieurs millimètres d'épaisseur. On amène l'une des faces de l'échantillon à polir en étroit contact avec la face polie du support, la face à polir de l'échantillon devient ainsi équipotentielle. Nous avons, par cette méthode, obtenu des rubans ferromagnétiques d'épaisseurs allant jusqu'à 4 à 5  $\mu\text{m}$  en partant de rubans d'épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . L'avantage de l'amincissement électrolytique sur le laminage est qu'il permet d'obtenir des épaisseurs très faibles tout en conservant un état de surface non perturbé par la couche d'écrouissage, ce qui est primordial pour les épaisseurs atteintes. L'utilisation de ce procédé sur des rubans de mumétal au molybdène nous a permis d'obtenir des échantillons de différentes épaisseurs dont nous avons mesuré la densité, la résistivité  $\rho$ , le module d'Young  $E$  et la perméabilité initiale  $\mu_0$  après traitement à la température de 1 100° C, dans l'hydrogène.

La densité a été mesurée par rapport au bromoforme à l'aide d'un pycnomètre à solide; la résistivité et la perméabilité initiale ont été mesurées au pont alternatif et le module d'Young à partir de la pente de la courbe de la tension en fonction de l'allongement (au-dessous de la limite élastique) obtenue à l'aide d'une micromachine Chevenard.

On voit sur la figure 1 que les variations de ces différentes grandeurs en fonction de l'épaisseur semblent

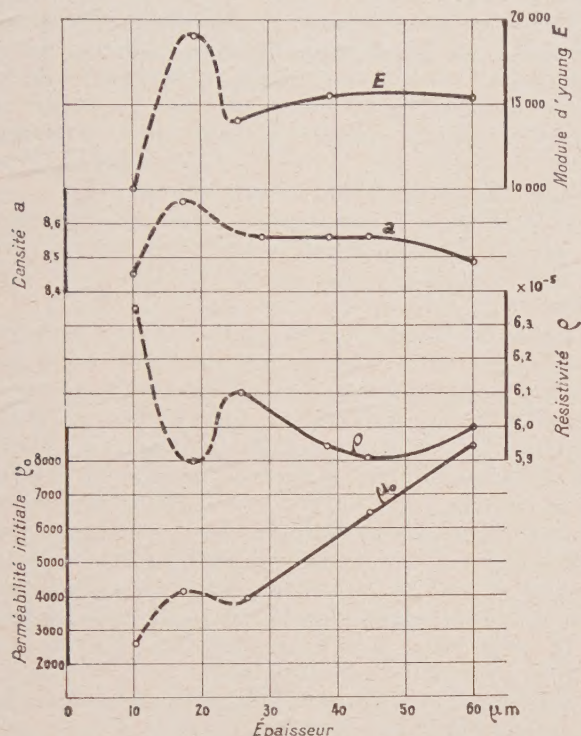


Fig. 1. — Courbes de variation, du module de Young  $E$ , de la densité  $a$ , de la résistivité  $\rho$  et de la perméabilité initiale  $\mu_0$  en fonction de l'épaisseur de rubans amincis obtenus par polissage électrolytique.

indiquer une hétérogénéité du métal selon l'axe du laminage. Ces mesures n'ont pas été poursuivies et ne sont données qu'à titre indicatif.

Les différentes variations sont concordantes mais d'interprétation difficile. Il semble cependant que l'état de surface n'est pas en cause. En effet, du point de vue mécanique, l'amélioration de l'état de surface diminue la probabilité de décohésion du métal, ce qui se traduit par une augmentation de  $E$ . C'est ce que nous observons entre 60 et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Puis entre 50 et 25  $\mu\text{m}$ ,  $E$  diminue alors que l'état de surface pour un métal homogène n'aurait pu que s'améliorer. On pourrait tenir un raisonnement analogue pour  $d$  et pour  $\rho$ .

L'homogénéité de l'épaisseur de rubans de 2 m de longueur obtenus par ce procédé est montrée en figure 2. Les épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un palmer permettant d'apprécier environ 2  $\mu\text{m}$ . Nous avons, par la suite, conçu un appareil plus précis, mais les mesures

présentées sur la figure 2 montrent bien, compte tenu des erreurs de lecture, que le ruban de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur présente sensiblement le même profil que le ruban initial, brut de laminage (n° 1).

Le polissage électrolytique permet donc aussi d'étudier les couches profondes d'un métal massif, et leur influence sur ses propriétés. On peut ainsi constater que la couche altérée par le laminage est souvent très importante.

Il y aurait encore beaucoup à dire sur les applications du polissage électrolytique, en particulier dans les domaines de la métallographie, de la mécanique appliquée (frottements, fatigue), de la corrosion, etc. Mais cette énumération sortirait du cadre du présent travail; le court aperçu précédent étant simplement destiné à situer l'importance du procédé que nous allons étudier.

Cependant, avant de commencer l'exposé de cette étude, nous voudrions indiquer brièvement les hypothèses théoriques qui ont été formulées, par différents auteurs, pour tenter d'expliquer le mécanisme du polissage électrolytique.

On sait que le polissage électrolytique est la conséquence d'une dissolution préférentielle de l'anode, électrolysée dans une solution appropriée. En particulier, les parties en relief sont plus attaquées que les creux et après un temps d'électrolyse convenable, on obtient un nivellement de la surface anodique. C'est cette dissolution sélective que l'on a cherché à expli-

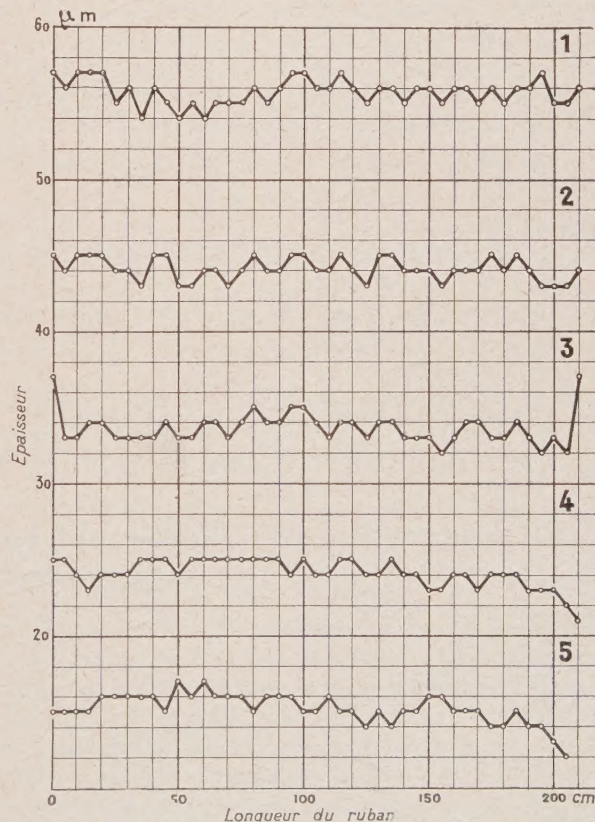


Fig. 2. — Courbes montrant l'homogénéité de l'épaisseur des rubans

quer, en attribuant en général une action prépondérante à la « couche anodique visqueuse », couche de diffusion particulièrement développée au cours de l'opération de polissage.

1° P.-A. Jacquet [9] attribue le polissage électrolytique du cuivre aux différences d'épaisseur de la couche anodique suivant que les lignes de courant aboutissent à un creux ou à une pointe. Du fait que la couche anodique possède une grande résistivité, cette différence d'épaisseur se traduit par une différence de résistance. En supposant que la surface du métal et l'interface couche anodique-électrolyte, soient deux équipotentielles (fig. 3), on aura une densité de courant par élément de surface plus forte sur les pointes que dans les creux, d'où une attaque préférentielle des parties en relief.

2° W.-C. Elmore [10] pour expliquer cette attaque préférentielle fait intervenir la diffusion des produits

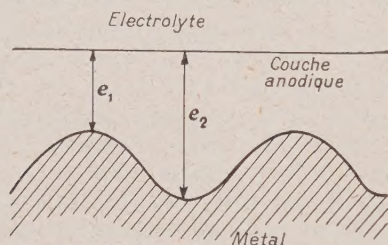


Fig. 3. — Représentation schématique de la couche anodique.

de la réaction anodique. Il suppose que, ceux-ci se formant plus rapidement qu'ils ne peuvent diffuser dans l'électrolyte, il existe près de l'électrode un gradient de concentration qui n'est pas le même aux protubérances et aux creux. En posant que

$$\delta = -k \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = -k \text{ grad}_{x=0} c$$

$\delta$  étant la densité de courant,

$k$  une constante dépendant de la nature de l'anode et du coefficient de diffusion du produit anodique,  $c$  la concentration du métal en équivalents, le gradient étant pris selon un axe perpendiculaire à la surface de l'anode,

W.-C. Elmore suppose que si le gradient de concentration est maximum au voisinage des pointes, elles subissent une attaque plus rapide que les creux. Cette

explication néglige donc les phénomènes électriques et de migration électrolytique à l'anode.

3° U.-R. Evans et D. Whitwham [11], se basant sur les travaux de W.-J. Müller [55] et considérant que la résistivité de la couche anodique visqueuse est grande, supposent que les creux peuvent être passifs alors que les pointes seront actives. Il y aurait donc, durant le polissage électrolytique, coexistence de l'état passif et de l'état actif sur la même électrode. Ce point de vue a été repris par T.-P. Hoar et J.-S.-A. Mowat [12].

4° Ces auteurs attribuent la dissolution sélective de l'anode à un film d'oxyde de faible épaisseur qui la recouvrirait. Ce film, plus stable et plus épais dans les creux se détruirait périodiquement sur les parties en relief, ce qui provoquerait des oscillations du courant et de la tension aux bornes de l'électrolyseur, ainsi qu'une attaque préférentielle des pointes.

5° W.-J. McG. Tegart et R.-G. Vines [13] expliquent ce mode de développement du film d'oxyde à l'aide de la couche visqueuse, qui, selon eux, le protège plus efficacement dans les creux que sur les pointes.

Toutes ces théories ont un point commun. En effet, si elles peuvent rendre compte de l'effet macroscopique du polissage, c'est-à-dire l'élimination des raies importantes, des striures, etc., elles ne peuvent guère expliquer le « brillantage » de la surface qui s'exerce sur des dénivellations très faibles, d'un réseau très ténu, et ne peuvent guère donner lieu à des différences de comportement électrochimique aussi importantes que celles avancées par les différents auteurs. Or, ce brillantage est souvent la première manifestation du phénomène de polissage : alors même que les rayures dues à la préparation de l'échantillon sont encore très visibles, celui-ci est déjà brillant.

Nous avons voulu dans le présent travail étudier les conditions électriques de fonctionnement d'une cellule électrolytique, en essayant de différencier les zones de polissage selon diverses variables. Ce point fera l'objet de la première partie. Dans la seconde partie, nous essayerons d'en déduire quelques conséquences relatives au mécanisme physico-chimique du polissage. Enfin, nous indiquerons dans une troisième partie une nouvelle méthode d'étude du processus aux électrodes suggérée par les résultats précédents, qui permettra de vérifier certaines des hypothèses formulées dans la seconde partie.

## PREMIÈRE PARTIE : Sur l'étude du fonctionnement électrique d'une cellule de polissage électrolytique

**I. Choix d'une variable.** — Le polissage électrolytique n'a lieu que sous certaines conditions, en général assez critiques. D'abord, la nature et les proportions des constituants de l'électrolyte ont une grande importance. Ensuite, chaque bain doit être utilisé dans un domaine de température bien défini, soit par des considérations de sécurité (bains acétoperchloriques) soit simplement parce que le poli

obtenu est meilleur entre certaines limites (60° C-80° C) pour le bain phosphorique-chromique). Enfin, le bain et la température étant fixés, il est nécessaire de déterminer les conditions électriques qui permettront d'obtenir un poli satisfaisant.

P.-A. Jacquet, lorsqu'il mit au point la technique de polissage du cuivre [14], dans une solution d'acide orthophosphorique, indique, comme moyen de con-

trôle des conditions électriques, le fait que la courbe du courant en fonction de la tension aux bornes du bain présente un palier; le meilleur état de surface, au sens où nous l'entendions dans l'introduction, est obtenu pour des valeurs de la tension aux bornes et du courant à travers la cellule tels que le point représentatif sur la courbe se trouve à l'extrémité du palier, sens des tensions croissantes.

Cependant, cette méthode ne pouvait être utilisée pour tous les métaux, le palier étant souvent peu marqué et quelquefois n'existant même pas sur les courbes du courant en fonction de la tension. Les conditions électriques étaient alors données, suivant les

qui se placent assez bien sur les courbes calculées à l'aide d'équations de la forme

$$Y = D + \frac{K}{X}$$

avec  $Y = I/S_a$  et  $X = S_a$ ,  $D$  et  $K$  étant des constantes pour une tension donnée.

On peut remarquer aussi que  $D$  et  $\log_{10} K$  sont linéaires (approximativement pour  $D$ ) en fonction de la tension aux bornes  $u$  (fig. 5). Soient

$$\log_{10} K = Au + B, \quad D = Cu + C'$$

Les valeurs numériques pour  $D$  et  $K$  sont indiquées par le tableau suivant et la figure 5 en unités pratiques

( $\frac{I}{S_a}$  en A/dm<sup>2</sup>),  $u$  (en volts),  $S_a$  (en centimètres carrés).

|                     |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $u$ (volts).....    | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    |
| $D$ .....           | 0,45  | 0,45  | 0,55  | 0,50  | 0,60  |
| $K$ .....           | 1,2   | 2,0   | 3,0   | 5,1   | 9,0   |
| $\log_{10} K$ ..... | 0,079 | 0,301 | 0,477 | 0,707 | 0,954 |

On en tire, après transformation en logarithmes népériens

$$C = 8 \times 10^{-5}, \quad C' \sim 0,4 \times 10^{-2}, \quad A \sim 0,1, \\ B \sim -0,35,$$

$$\text{d'où } \frac{I}{S_a} \sim 8 \times 10^{-5} u + 0,4 \times 10^{-2} + \frac{e^{(0,1 u - 0,35)}}{100 \times S_a}$$

avec  $I$  en ampères,  $u$  en volts,  $S_a$  en centimètres carrés.

Le courant peut donc s'écrire

$$I = 8 \times 10^{-5} \times S_a \times u + 0,4 \times 10^{-2} S_a \\ + \frac{1}{100} e^{(0,1 u - 0,35)}.$$

Le premier terme du second membre dépend à la fois de  $u$  et de  $S_a$ ; si l'on suppose que le coefficient numérique est homogène à  $\frac{1}{\rho l}$ , en désignant par  $\rho$  la

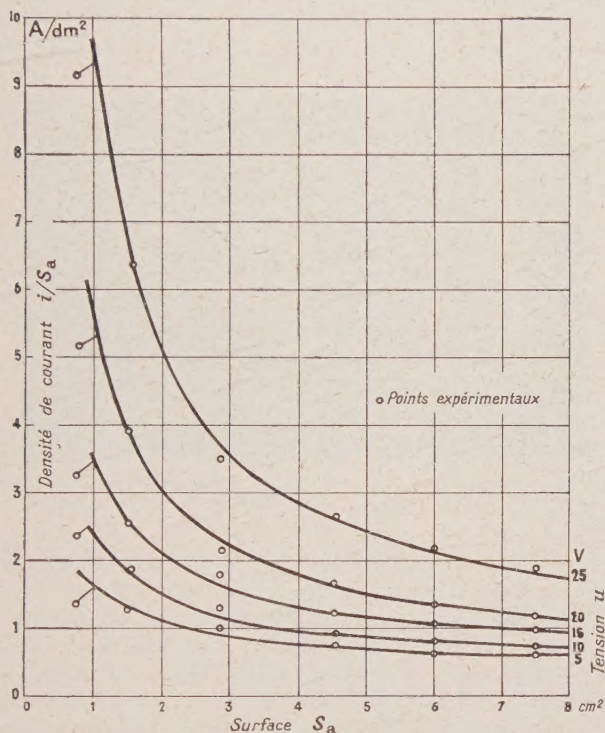


Fig. 4. — Courbes de la densité de courant en fonction de la surface de l'anode dans le cas d'un bain de polissage électrolytique de nickel. Courbes de la forme  $Y = D + \frac{K}{X}$ .

auteurs, sous forme d'une densité de courant ou d'une tension optimum. Ceux-ci déterminaient leurs valeurs à l'aide d'examen micrographiques d'échantillons attaqués sous diverses conditions.

Or, une étude préliminaire nous montra que, la tension optimum étant déterminée pour des conditions expérimentales données, la densité de courant variait lorsqu'on changeait la surface de l'anode. La figure 4 traduit ce résultat dans le cas d'un bain de polissage du nickel comprenant

205 cm<sup>3</sup> de ClO<sub>4</sub>H ( $d = 1,61$ )

795 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.

On a indiqué sur cette figure les points expérimentaux

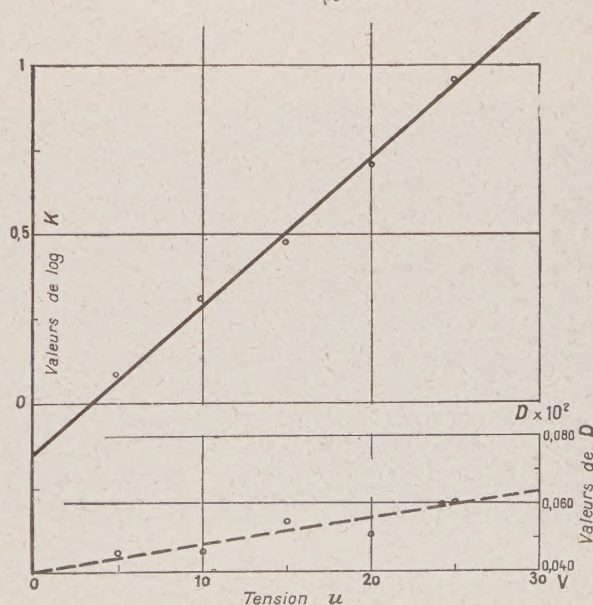


Fig. 5. — Courbes de  $D$  et de  $\log_{10} K$  en fonction de la tension aux bornes du bain.

résistivité de l'électrolyte et par  $l$  la distance entre les deux électrodes (de l'ordre de 5 cm), ce terme correspondrait à la résistance de l'électrolyte. Le second terme ne dépend que de la surface anodique ; il lui est proportionnel et pourrait correspondre au phénomène de diffusion. Le troisième ne dépend que de la tension

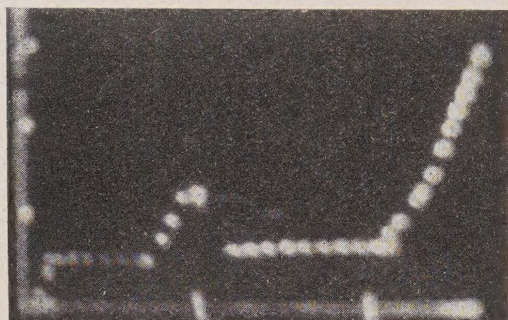


Fig. 6. — Caractéristique du courant en fonction de la tension, obtenue par un enregistreur à tube cathodique dans le cas d'une électrolyse avec anode de cuivre dans une solution aqueuse d'acide orthophosphorique.

aux bornes et a une forme analogue à la relation de Tafel ; il pourrait correspondre à un phénomène d'extraction.

Nous devons ajouter que nous n'avons pas retrouvé de relation semblable dans le cas du bain phosphorique-chromique.

La tension optimum, dans les conditions expérimentales où nous nous trouvions, était d'environ 20 V. On voit donc que la densité de courant varie pour cette tension, de 400 pour 100 pour des surfaces allant de 8 cm<sup>2</sup> à 1 cm<sup>2</sup>. Comme il arrive très souvent que les surfaces à traiter au laboratoire soient de cet ordre de grandeur et que ce phénomène a lieu avec tous les bains que nous avons rencontrés, il nous a paru nécessaire de l'étudier et de rechercher une variable déterminant mieux le point de fonctionnement optimum.

A cet effet, nous avons mis au point un appareillage

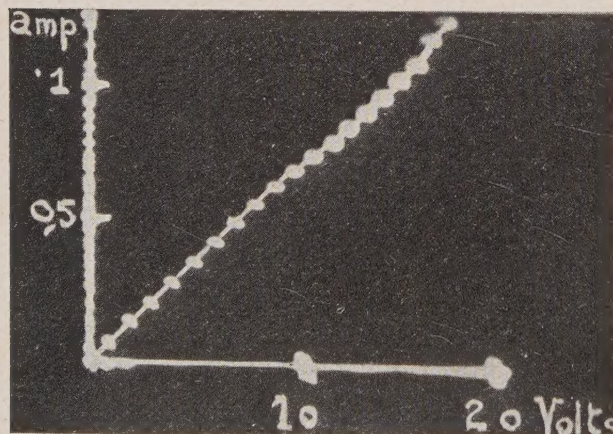


Fig. 7 a. — Courbe du courant en fonction de la tension dans le cas d'une électrolyse avec anode en plomb de 2,2 cm × 0,6 cm, dans un bain perchlorique (Koch-Staunau) [18] ayant la composition :

|                           |                                   |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 105 cm <sup>3</sup> ..... | ClO <sub>4</sub> H                |
| 383 cm <sup>3</sup> ..... | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H |
| 20 cm <sup>3</sup> .....  | H <sub>2</sub> O.                 |

permettant l'enregistrement photographique direct des courbes du courant en fonction de la tension. Cet enregistreur ayant déjà donné lieu à plusieurs publications [15], [16], [17], nous indiquerons simplement qu'il est constitué d'un tube cathodique muni de deux amplificateurs linéaires à courant continu et branché en logomètre. La figure 6 montre, obtenue à l'aide de cet appareil, la caractéristique du courant en fonction de la tension, pour l'électrolyse dans le cas d'une anode de cuivre dans une solution aqueuse d'acide orthophosphorique ( $d = 1,42$ ). Le palier est très net et les meilleures conditions de polissage correspondent à son extrémité.

Poursuivant notre étude dans le cas du plomb [16], nous avons alors constaté que non seulement l'allure de la courbe du courant en fonction de la tension

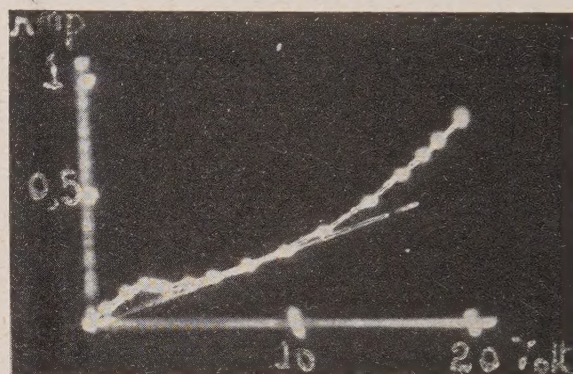


Fig. 7 b. — Courbe analogue à celle de la figure 7 a mais obtenue avec une anode de quelques millimètres carrés de surface.

dépendait de la surface anodique, mais encore que le palier, absolument inexistant sur la figure 7 a (correspondant à une anode de 2,2 cm × 0,6 cm avec une hauteur de 1,57 cm) réapparaissait, sous une forme embryonnaire pour une anode d'une surface de quelques millimètres carrés (fig. 7 b).

En considérant ces résultats, dans le cas du cuivre et du plomb en particulier, nous avons constaté que la résistance apparente de la cellule électrolytique définie comme

$$R = \frac{U}{I} = \cotg \alpha$$

passait par un maximum et que ce maximum correspondait à l'extrémité du palier de la courbe du courant en fonction de la tension (fig. 8).

Nous pouvions alors faire l'hypothèse [19] que ce maximum de résistance correspondait aux meilleures conditions de polissage, et que

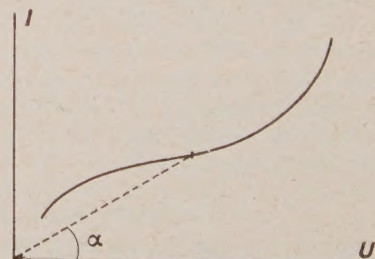


Fig. 8. — Courbe courant-tension : définition de la résistance apparente.

la variable à choisir pour l'étude de ses conditions électriques était  $R$ .

Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par nous, pour le fer, le nickel et les ferronickels ; par M. Bates [20] ; et par D. Amine [21] pour de nombreux métaux, au cours de son travail sur la recherche des bains de polissage électrolytique dont le principe est basé sur l'étude des variations de cette résistance apparente. Ce dernier auteur a vérifié que, soit pour différentes tensions, soit pour différentes compositions de bains, le meilleur poli obtenu correspond au maximum de  $R$  au cours de l'électrolyse. Il a utilisé comme moyens de vérification la mesure du pouvoir réflecteur, et la micrographie des surfaces traitées.

**II. Étude de la variable : résistance apparente. Corrélation entre les courbes du courant en fonction de la tension et de la résistance en fonction de la tension.** — Précisons, tout d'abord, le montage utilisé et les notations employées.

La cellule C (fig. 9) est branchée, par l'intermédiaire d'un rhéostat potentiométrique de résistance  $(r + r')$ , à une source de courant continu stable  $U$ . L'interrupteur P étant ouvert, il existe entre les points A et B la différence de potentiel  $u_0$  telle que

$$u_0 = U \frac{r'}{r + r'} \quad (1)$$

Les valeurs  $r$  et  $r'$  étant maintenues constantes, on branche la cellule en fermant P. Il passe alors dans la branche ABC un courant  $i$  et la tension entre A et B

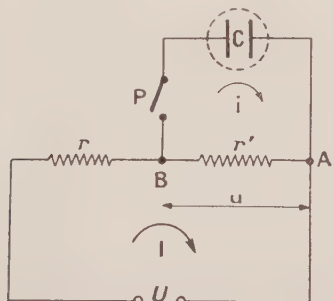


Fig. 9. — Schéma du montage utilisé pour l'étude de la résistance apparente.

prend une valeur  $u$  ( $u < u_0$ ) variable avec le temps. On peut, en prenant pour origine du temps le moment de fermeture de P, mesurer  $u$ ,  $i$  et évaluer le rapport  $u/i$ .

Toutes les expériences qui vont être décrites ont été exécutées avec un électrolyte acéto-perchlorique dont

la composition a déjà été donnée et des électrodes de nickel ou de ferronickel.

**A. Détermination des meilleures conditions électriques.** — Nous avons tracé les courbes de  $R/R_0$  en

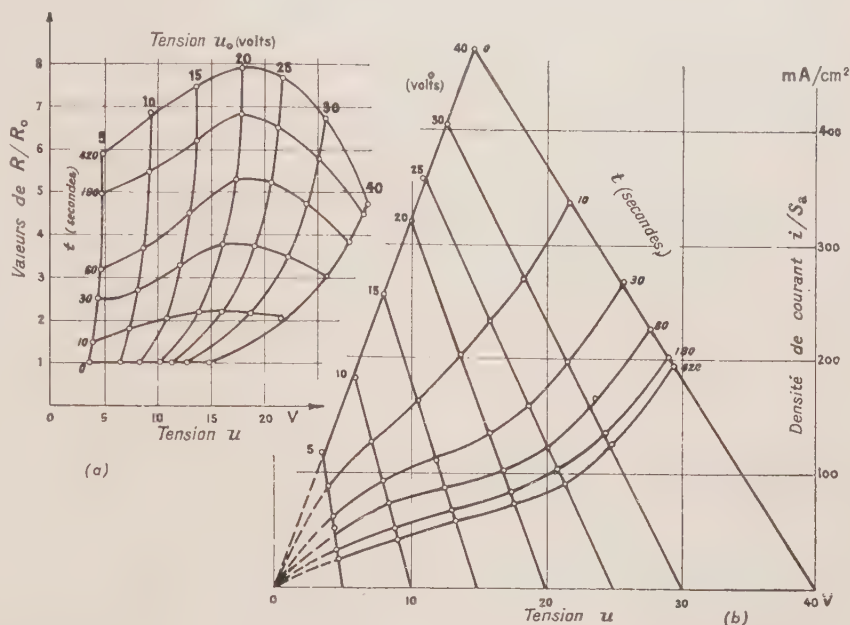


Fig. 10. — Courbes des variations en fonction de  $u$  : a, de  $R/R_0$  ; b, de la densité  $i/s_a$ .

fonction de  $u$  (fig. 10 a) et de  $i/s_a$  en fonction de  $u$  (fig. 10 b) pour différentes durées d'électrolyse  $t$ . La valeur  $R_0$  de la résistance apparente est extrapolée pour  $t=0$ . Cette valeur est constante quel que soit  $u$ , d'où la droite sur le diagramme  $i/s_a = f(u)$  : la cellule électrolytique obéit alors à la loi d'Ohm.

Les conditions optima définies par la valeur maximum de  $R/R_0$  correspondent, quelle que soit la durée d'électrolyse, à une tension à vide de 20 V, mais ni la tension aux bornes  $u$ , ni la densité de courant ne restent constantes.

Pour  $u_0 = \text{Cte}$ , on obtient, pour  $R/R_0 = f(u)$ , des courbes d'allure hyperbolique et des droites pour  $i/s_a = f(u)$ . Un calcul simple d'électrotechnique montre que seules les caractéristiques électriques du montage en sont la cause, à l'exclusion de la cellule électrolytique.

Enfin, la variable résistance apparente est une fonction croissante du temps

$$\frac{dR}{dt} > 0.$$

**B. Variations de la résistance apparente.** — Les variations de la résistance apparente sont dues au phénomène anodique.

Nous avons en particulier, vérifié expérimentalement cette hypothèse en utilisant des électrodes en nickel dans un bain acéto-perchlorique. L'appareillage comprenait (fig. 11) une sonde de platine mobile selon un axe perpendiculaire à la surface des deux

électrodes montées face à face. La partie postérieure de celles-ci était vernie pour éviter les courants parasites. La différence de potentiel recueillie entre la sonde et l'une des électrodes attaquait, par l'intermédiaire d'un amplificateur linéaire, les plaques de déflexion verticales d'un tube cathodique. La déviation horizontale du spot était proportionnelle au dépla-

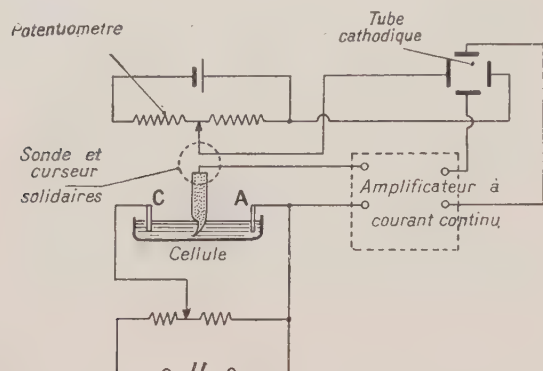


Fig. 11. — Schéma de l'appareillage utilisé pour déterminer la cause des variations de résistance anodique.

cement de la sonde. Il est possible de connaître ainsi la différence de potentiel entre un point quelconque dans l'électrolyte et les électrodes.

TABLEAU I. — Valeurs de  $\varepsilon_a/i$  et de  $V/i$ .  
Nickel, bain acéto-perchlorique; distance entre électrodes 9,5 centimètres; température, 38° C;  $s_a = 5,2 \text{ cm}^2$ .

| $u$<br>volts | $i$<br>ampères | $\varepsilon_a$<br>volts | $V$<br>volts | $\varepsilon_a/i$<br>ohms | $V/i$<br>ohms | $u/i = R$<br>ohms |
|--------------|----------------|--------------------------|--------------|---------------------------|---------------|-------------------|
| 10           | 0,14           | 1,5                      | 8,5          | 10,7                      | 60,5          | 71,2              |
| 11           | 0,15           | 2                        | 8,9          | 13,3                      | 60            | 73,3              |
| 12,5         | 0,16           | 2,9                      | 9,6          | 18,1                      | 60            | 78,1              |
| 15           | 0,19           | 3,6                      | 11,4         | 18,5                      | 60            | 78,5              |
| 20           | 0,26           | 4,4                      | 15,6         | 16,9                      | 60            | 76,9              |
| 25           | 0,34           | 5,4                      | 19,6         | 15,9                      | 58            | 73,9              |
| 30           | 0,42           | 6                        | 24           | 14,3                      | 57            | 70                |

La différence de potentiel de potentiel  $u$  peut s'écrire

$$u = \varepsilon_a + V$$

$\varepsilon_a$  étant la chute de potentiel à l'anode et  $V$  la chute de potentiel due à tout le reste du bain et aux phénomènes cathodiques, d'où

$$\frac{u}{i} = R = \frac{\varepsilon_a}{i} + \frac{V}{i}. \quad (2)$$

Les valeurs de  $\varepsilon_a/i$  et  $V/i$  sont indiquées dans le tableau I et sur la figure 12.  $V/i$  reste, en première approximation, une constante; c'est donc bien le phénomène anodique qui fait varier  $R$ , lorsque les dimensions de la cathode sont grandes par rapport à celles de l'anode.

C. Étude de  $R = u/i$  pour des conditions électriques optima et différentes surfaces anodiques. — Ayant préalablement déterminé la tension à vide

optimum, nous avons étudié, en fonction du temps les variations de  $u/i$  pour trois anodes (ferronickel à 75 pour 100 de Ni) de superficies respectivement égales à 1,16  $\text{cm}^2$ , 2  $\text{cm}^2$  et 3,75  $\text{cm}^2$ .

Le montage électrique utilisé est celui de la figure 9,

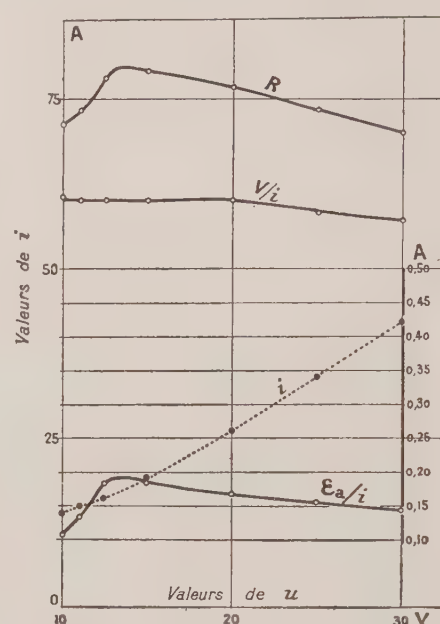


Fig. 12. — Courbes de  $R$ ,  $V/i$ ,  $\varepsilon_a/i$ , en fonction de la tension aux bornes  $u$ .

la composition de l'électrolyte est celle qui a déjà été indiquée.

Le tableau II et la figure 13 montrent les résultats obtenus. La courbe en traits discontinus correspond à la moyenne des valeurs de  $R/s_a$  indiquées dans le tableau III. Aux erreurs d'expérience près, ces valeurs sont sensiblement les mêmes quelles que soient les

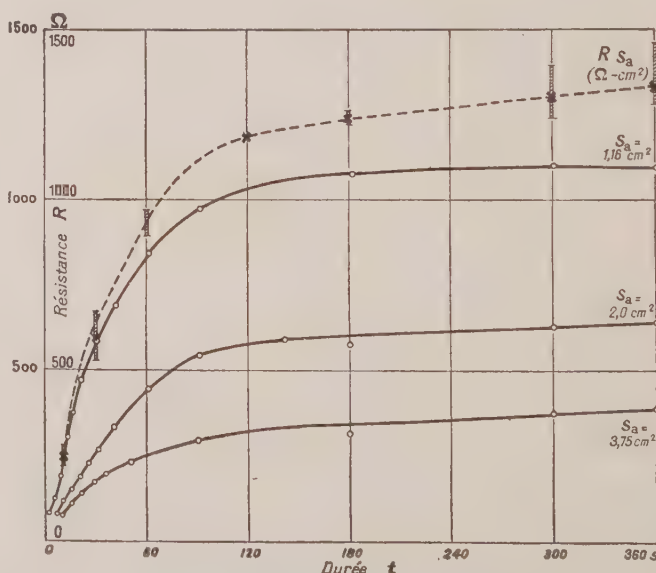


Fig. 13. — Courbes de  $R$  et  $R/s_a$  en fonction de la durée d'électrolyse, pour différentes surfaces d'électrode.

TABLEAU II. — Valeurs de  $R$  en fonction de la durée d'électrolyse pour différentes surfaces anodiques.

| $t$<br>secondes | $S_a = 1,16 \text{ cm}^2$ |           |               | $S_a = 2 \text{ cm}^2$ |           |                   | $S_a = 3,75 \text{ cm}^2$ |           |                   |
|-----------------|---------------------------|-----------|---------------|------------------------|-----------|-------------------|---------------------------|-----------|-------------------|
|                 | $u$<br>volts              | $i$<br>mA | $u/i$<br>ohms | $u$<br>volts           | $i$<br>mA | $u/i$<br>$\Omega$ | $u$<br>volts              | $i$<br>mA | $u/i$<br>$\Omega$ |
| 2               | 14                        | 190       | 73,7          |                        |           |                   | 9                         | 310       | 29                |
| 5               | 15,6                      | 130       | 120           | 13,4                   | 190       | 70,5              | 11                        | 250       | 44                |
| 6               |                           |           |               |                        |           |                   |                           |           |                   |
| 8               | 16,8                      | 90        | 187           |                        |           |                   |                           |           |                   |
| 10              |                           |           |               | 14,9                   | 145       | 102               | 12,8                      | 210       | 61                |
| 12              | 17,8                      | 60        | 298           |                        |           |                   |                           |           |                   |
| 15              | 18,2                      | 50        | 364           | 15,8                   | 115       | 137               | 14,8                      | 140       | 105               |
| 20              | 18,6                      | 40        | 465           | 16,6                   | 92        | 180               | 15,7                      | 120       | 131               |
| 25              |                           |           |               | 17,2                   | 78        | 220               |                           |           |                   |
| 28              |                           |           |               |                        |           |                   | 16,4                      | 100       | 164               |
| 30              | 18,9                      | 32        | 590           | 17,4                   | 68        | 256               |                           |           |                   |
| 35              |                           |           |               |                        |           |                   | 16,7                      | 90        | 185               |
| 40              | 19                        | 28        | 680           | 18                     | 55        | 328               |                           |           |                   |
| 50              |                           |           |               |                        |           |                   | 17,2                      | 78        | 221               |
| 60              | 19,2                      | 23        | 835           | 18,5                   | 42        | 440               |                           |           |                   |
| 90              | 19,25                     | 20        | 965           | 18,8                   | 35        | 537               | 17,7                      | 62        | 286               |
| 120             |                           |           |               | 18,9                   | 33        | 575               |                           |           |                   |
| 180             | 19,4                      | 18        | 1 075         | 19,05                  | 32,5      | 585               | 18                        | 55        | 309               |
| 300             | 19,6                      | 18        | 1 090         | 19,1                   | 31        | 620               | 18,2                      | 49        | 371               |
| 360             | 19,7                      | 18        | 1 100         | 19,2                   | 30        | 640               | 18,3                      | 47        | 390               |

surfaces anodiques utilisées, ce qui montre que le rapport de la surface active à la surface immergée reste approximativement le même pour un matériau donné, une durée d'électrolyse donnée et une tension à vide donnée. Ceci semble indiquer que le rapport  $S/s_a$  change en fonction du temps, ce qui entraînerait une variation de la résistance apparente.

L'établissement d'un courant stable dans un électrolyseur à électrodes de mercure en solution acide, par exemple, ne demande que quelques dixièmes de seconde. En admettant dans le cas du polissage, l'existence d'une couche visqueuse très développée, nous pourrions supposer que l'équilibre serait atteint au bout de quelques secondes. Les résultats montrent que, même au bout de 2 mn d'électrolyse, la résistance apparente par centimètre carré de surface d'électrode varie encore sensiblement.

TABLEAU III. — Résistance apparente par unité de surface immergée.

| $s_a$ (cm <sup>2</sup> ) | $t$ (secondes) | $R/s_a$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ ) |     |     |       |       |
|--------------------------|----------------|----------------------------------|-----|-----|-------|-------|
|                          |                | 40                               | 30  | 60  | 120   | 180   |
| 1,16.....                |                | 278                              | 670 | 970 | 1 190 | 1 250 |
| 2.....                   |                | 224                              | 530 | 897 | 1 175 | 1 222 |
| 3,75.....                |                | 245                              | 600 | 920 | 1 180 | 1 260 |
| moy. ....                |                | 249                              | 600 | 930 | 1 180 | 1 245 |

De plus, s'il s'agissait d'un effet de concentration, celle-ci serait proportionnelle aux densités de courant. Or, les densités de courant pour les anodes de surfaces 1,16 et 3,75 cm<sup>2</sup> sont respectivement 163 mA/cm<sup>2</sup> et 83 mA/cm<sup>2</sup> au bout de 2 secondes d'électrolyse et 63 mA/cm<sup>2</sup> et 56 mA/cm<sup>2</sup> au bout de 10 s. La densité

de courant sur l'électrode de 1,16 cm<sup>2</sup> reste donc toujours supérieure pour  $t \leq 10$  s, de même pour les quantités d'électricité. Comme la résistance apparente par unité de surface est, aux erreurs d'expériences près, la même pour les deux superficies, il semble bien que les variations de la résistance apparente n'ont pas pour cause principale des variations de concentration à l'anode.

Par contre, les courbes de la figure 13 peuvent s'expliquer de la manière suivante. Les imperfections de la surface de l'électrode créent, au moment où l'électrolyse commence, une hétérogénéité du champ électrique, les régions de champ intense correspondent aux pointes, les régions de champ faible aux creux. Nous aurons donc, au début, un flux d'anions qui migreront vers l'électrode positive et iront s'adsorber sur sa surface, les régions de champ intense étant les premières garnies. Puis, au cours de l'électrolyse, les anions adsorbés donneront naissance à un champ intense à l'interface, augmentant la résistance apparente de la cellule, la migration des anions vers l'électrode diminuant. A mesure que le garnissage augmente, le nombre des sites où les anions peuvent s'adsorber diminue et tout se passe comme si la surface de l'électrode diminuait. Lorsque le garnissage est complet, il ne reste plus qu'un courant résiduel, le polissage électrolytique ayant alors lieu. Nous verrons que ce courant correspondrait à l'extraction des ions métal. Les courbes de la figure 13 peuvent donc être divisées en deux régions : pour  $0 < t \leq 60$  s : migrations des anions allant s'adsorber sur la surface anodique, la résistance augmente presque linéairement avec le temps, à mesure que le garnissage croît ; pour  $60 < t < 120$  s, le garnissage se poursuit, mais l'extraction du métal a commencé d'une façon notable, il y a un coude de la courbe,

la résistance tendant vers sa valeur limite qu'elle atteint pour  $t > 120$  s, zone où le polissage a lieu.

Nous avons, au cours de ce raisonnement, séparé les variables dans un but de clarté, mais il est évident que, dans la réalité, les phénomènes divers doivent, en se

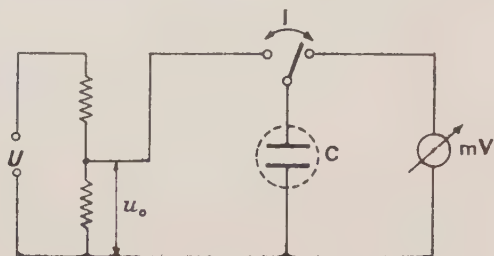


Fig. 14. — Schéma pour l'étude de la polarisation d'une cellule de polissage.

superposant, créer un état plus complexe. Nous croyons cependant que l'allure générale du phénomène peut être représentée avec assez d'exactitude par ce schéma simplifié donnant ainsi une première idée de son mécanisme.

L'erreur importante, de l'ordre de 10 pour 100, que nous relevons sur  $R/s_a$  s'explique par l'erreur,

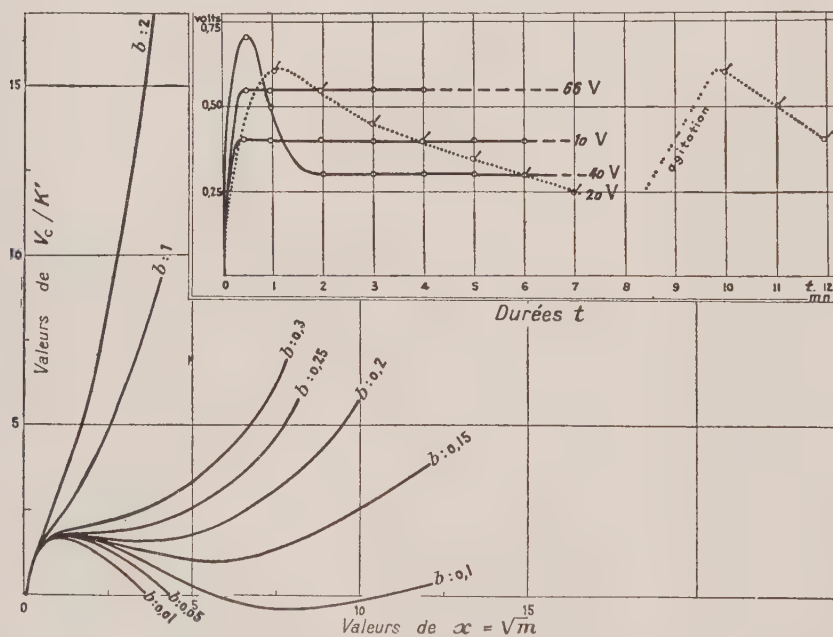


Fig. 15. — Courbes relatives à l'étude de la polarisation d'une cellule de polissage.

Fig. 16. — Courbes de  $\frac{V_c}{K'}$  en fonction de  $x = \sqrt{C_2}$  pour diverses valeurs de  $b$ .

inévitables, sans appareil d'enregistrement, commise sur  $t$ , l'erreur relative  $\frac{dt}{t}$  étant évidemment d'autant plus grande que  $t$  est petit. En effet, pour  $t = 2$  s, on trouve  $85,5 \Omega/\text{cm}^2$  pour  $s_a = 1,16 \text{ cm}^2$  et  $109 \Omega/\text{cm}^2$  pour  $s_a = 3,75 \text{ cm}^2$ , la plus petite résistance apparente correspondant à la plus forte densité de courant, ce qui montre bien qu'il s'agit d'erreurs fortuites.

L'objet du paragraphe suivant sera de vérifier l'exactitude de l'hypothèse que nous avons faite au sujet de l'action éventuelle de différences de concentration sur la résistance apparente. Cette différence de concentration devant créer une polarisation de la cellule électrolytique, nous avons mesuré la force électromotrice correspondante en fonction du temps.

### III. Étude de la polarisation d'une cellule de polissage.

— L'expérience consiste à mesurer la force électromotrice du système anode-électrolyte-cathode lorsque le courant de polarisation vient d'être interrompu. A cet effet, un inverseur I permet de brancher la cellule C successivement aux bornes d'une source de courant continu  $u_0$  et aux bornes d'un millivoltmètre, selon le schéma de la figure 14. La résistance interne du millivoltmètre n'étant pas infinie, il est nécessaire que les lectures soient faites rapidement après la fermeture du circuit sur l'appareil de mesure. Moyennant quoi, on obtient les courbes indiquées sur la figure 15. Lorsqu'il n'y a pas polissage (10 V et 66 V), la polarisation après avoir augmenté au cours des premières 30 s, reste constante et égale à 0,40 V pour une tension aux bornes de 10 V et 0,55 V

pour une tension aux bornes de 66 V. L'électrolyte étant toujours un bain de polissage du nickel et les électrodes étant symétriques, en nickel et de mêmes dimensions, la tension de polissage était de 20 V environ. A cette tension aux bornes, on constate que la polarisation après avoir augmenté jusqu'à 0,60 V diminue en fonction du temps, pour atteindre au bout de 7 mn la valeur de 0,25 V. D'autre part, si l'on agite le bain au voisinage de l'anode, la polarisation croît brusquement pour atteindre de nouveau 0,60 V, puis diminue à nouveau comme précédemment. La courbe correspondant à une tension de  $u_0 = 40$  V est intermédiaire entre les deux allures que nous avons obtenues pour 66 V par exemple et 20 V.

Ceci peut s'expliquer ainsi : à 10 V, il n'y a pas encore de phénomène de polissage, tandis qu'à 66 V, il existe un dégagement gazeux. Au contraire, à 20 V, le polissage a lieu tandis qu'à 40 V il y a encore un léger effet

de brillantage. Les variations de la polarisation sont donc très différentes dans le cas du polissage et dans le cas où il n'existe pas. Dans tous les cas, l'anode est positive. Plusieurs hypothèses permettent d'interpréter ces résultats.

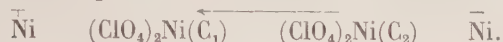
A. Cas d'une force électromotrice due à une forte concentration à l'anode. — Nous nous bornerons à rechercher l'allure des variations de la force électro-

motrice en fonction de la concentration à l'anode.

En admettant la formation au voisinage de l'anode de perchlorate de nickel  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$ , nous pouvons supposer que la diffusion dans la solution de ce produit d'électrolyse conservera, au voisinage de l'anode, une concentration  $C_1$  supérieure à celle  $C_2$  existant près de la cathode. Nous aurons donc une pile de concentration ( $C_1 > C_2$ ).

Si la pile est réversible, son énergie électrique est équivalente au travail osmotique maximum nécessaire pour transporter une quantité appropriée de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$  de la partie la plus concentrée vers la solution diluée.

L'élément peut être schématisé comme suit



Le passage d'un faraday  $F$  provoque le déplacement de  $n_c$  (nombre de transport du cation) équivalent-gramme de Ni de la cathode vers l'anode en même temps que la dissolution de 1 équivalent-gramme de Ni sur l'électrode négative. La solution la plus diluée ( $C_2$ ) s'enrichit donc de  $(1 - n_c) = n_a$  équivalents-grammes de Ni. La solution la plus concentrée ( $C_1$ ) s'appauvrit d'une même quantité. En effet,  $n_c$  équivalents-grammes de Ni passent de l'électrode négative vers l'électrode positive, mais 1 équivalent-gramme de Ni se dépose sur l'électrode positive : la quantité de Ni perdue par ( $C_1$ ) sera donc bien  $(1 - n_c) = n_a$  ; la quantité  $n_a$  de  $(\text{ClO}_4)_2$  passera de ( $C_1$ ) vers ( $C_2$ ).

Donc, pour 2  $F$  traversant la pile, nous aurons  $n_a$  molécules grammes de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$  transportées du compartiment  $C_1$ , au compartiment  $C_2$  ( $C_1 > C_2$ ).

Le travail osmotique correspondant sera donné par l'équation

$$\zeta = n_a RT \log_e \frac{P_1}{P_2} = n_a RT \times \log_e \frac{C_1}{C_2}.$$

Il faudrait d'ailleurs écrire pour tenir compte exactement du potentiel de jonction

$$\zeta = n_a \frac{\nu}{\nu_+} RT \log_e \frac{a_1}{a_2},$$

$\nu$  étant le nombre total d'ions dans une molécule du soluté et  $\nu_+$  le nombre d'ions positifs.

Ce travail étant égal à l'énergie électrique  $2FV_c$  ( $V_c$  étant la différence de potentiel de concentration), et  $F$  la quantité d'électricité libérant 1 g d'hydrogène (faraday), on aura

$$V_c \cong n_a \frac{RT}{2F} \log_e \frac{a_1}{a_2}.$$

Or

$$a_1 = f_1 C_1, \quad a_2 = f_2 C_2$$

( $f_1$  et  $f_2$  étant les facteurs d'activité).

On peut supposer que l'accroissement de la concentration  $C_2$  est lent, à cause du volume de la solution, et en appelant  $C_e$  la molarité à l'électrode  $C_e > C_2$ , écrire à une constante multiplicative près

$$V_c \cong n_a [\log_e f \times C_e - K], \quad K = C_e^{\nu}.$$

Mais si  $n_a$  est approximativement constant quelle que

soit la molarité,  $f$  varie et, selon Hückel, a pour expression dans le cas de fortes concentrations

$$\log_e f = -Az^2 \sqrt{\mu} + B\mu.$$

$\mu$  étant la force ionique et  $z$  la valence de Ni.

Dans le cas d'un sel binaire de valence 1-2, la force ionique s'écrit

$$\mu = \frac{1}{2} \sum n_i z_i^2 = \frac{1}{2} [2 \times 2C_e + 4C_e] = 4C_e.$$

D'où  $\log_e f = -2Az^2 \sqrt{C_e} + 4BC_e$   
et en posant

$$x = \sqrt{C_e}.$$

$$\log_e(f \times C_e) = \log_e f + 2 \log_e x,$$

$$\log_e(f \times C_e) = -8Ax + 4Bx^2 + 2 \log_e x.$$

Or, la théorie donne

$$8A = a = 2 \times 0,5 \sqrt{\frac{\mu}{C_e}} = 2, \quad 4B = b.$$

La valeur de  $b$  ne semble pas connue pour  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$  (dans le cas de  $\text{ClK}$ , elle est de 0,2). Nous tracerons les courbes pour différentes valeurs de  $b$ . On a

$$\frac{V_c}{K'} \cong n_a [-2x + bx^2 + 2 \log_e x] - Kn_a.$$

Nous devons donc rechercher l'allure des variations de la quantité entre crochets pour  $x > 0$ .

$$\frac{d}{dx} \left[ \quad \right] = -2 + 2bx + \frac{2}{x}$$

qui est du même signe que ( $x > 0$ )

$$x \frac{d}{dx} \left[ \quad \right] = bx^2 - x + 1.$$

L'allure des variations de  $V_c$  en fonction de  $x = \sqrt{C_e}$  est indiquée, pour différentes valeurs de  $b$ , sur la figure 16. Avec un bain électrolytique ayant peu servi, la concentration en  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$  dans l'électrolyte est très faible. Nous pouvons choisir arbitrairement la valeur de cette concentration, déterminant ainsi la valeur de  $x$  pour laquelle  $V_c = 0$ . Nous avons pris  $C_0 = 10^{-2}$  N, ce qui nous donne  $K \cong -4,8$ . Pour obtenir un ordre de grandeur, on peut prendre  $n_a = 0,6$  (valeur pour le  $(\text{ClO}_4)_2\text{Fe}$ ), d'où

$$\frac{V_c}{K'} = 0,6 [-2x + bx^2 + 2 \log_e x - 4,8].$$

Les valeurs de  $b$  donnant des valeurs de  $V_c$  négatives ne sont pas à retenir. Il semble que l'on devrait choisir  $b > 0,12$ , et un  $V_c$ , maximum pour  $x \sim 1$ , de l'ordre de 0,3 V.

1. CONCENTRATION ADMISSIBLE A L'ÉLECTRODE. — En établissant le bilan des quantités de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Ni}$  formées à l'électrode, diffusées dans la solution et emmenées par transport électrolytique, on obtient, à l'équilibre

$$\frac{i_e}{2F} = \frac{ks(a_e - a_0)}{8 \times 1000} + \frac{i_e n_m}{2F}$$

$i_e$  étant le courant limite,  
 $k$  la constante de diffusion,

$a_e, a_0$  les activités (en molécules-grammes par litre),  
 $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion,  
 $n_m$  le nombre de transport du cation.

On peut exprimer alors la différence des activités par

$$a_e - a_0 = \frac{i_e \delta \times 1000}{s \cdot 2kF} n_a,$$

$n_a$  étant le nombre de transport de l'anion.

En première approximation, négligeons  $a_0$  par rapport à  $a_e (C_0 \ll C_e)$ . On obtient

$$a_e = \frac{i_e \delta \times 1000}{s \cdot 2kF} n_a.$$

Les ordres de grandeur de  $\delta$  et de  $k$  indiqués dans la littérature sont respectivement de 0,05 cm et  $2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s [22] ce qui donne

$$a_e = 7,78 \times \frac{i_e}{s}.$$

Pour nos conditions expérimentales (anode 2 cm<sup>2</sup>, tension de polissage 20 V) on a approximativement

$$\frac{i_e}{s} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$$

d'où  $a_e = 0,23$ .

En reprenant l'équation de Hückel, on peut calculer la concentration de  $C_e$  limite. On a

$$\log_e a_e = bx^2 - 2x + 2 \log_e x$$

$$\text{avec } x = \sqrt{C_e},$$

$$y = -bx^2 + 2x - 1,47 = 4,6 \log_{10} x.$$

Cette équation se résout graphiquement.

2. ÉVALUATION DE  $b$ . — On peut calculer  $b$  à partir des valeurs mesurées du coefficient d'activité  $f$ . La relation entre  $f$  et  $x = \sqrt{C_e}$  s'écrit en effet

$$\log_e f = -ax + bx^2.$$

Nous avons vu que pour un sel binaire de valences 1-2,  $a = 2$ , d'où

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dx} = -2 + 2bx.$$

Or, en général, le coefficient d'activité passe par un minimum pour une valeur de  $C_e = m_n$ . C'est le cas du perchlorate de lithium ( $m_n \cong 0,3$ ), du perchlorate d'uranyle ( $(\text{ClO}_4)_2 \text{UO}_2$  ( $m_n < 0,4$ ) ou du perchlorate de calcium ( $(\text{ClO}_4)_2 \text{Ca}$  ( $m_n \cong 0,28$ )). On ne trouve pas, dans la littérature, de données pour le perchlorate de nickel. L'ordre de grandeur de  $m_n$  sera choisi par analogie avec  $(\text{ClO}_4)_2 \text{Ca}$ ; nous prendrons

$(m_n)(\text{ClO}_4)_2 \text{Ni} \sim 0,3$ . Pour cette molarité  $\frac{df}{dx} = 0$ , d'où

$$b = \frac{1}{\sqrt{0,3}} = 1,8.$$

Si l'on porte cette valeur de  $b$  dans les équations donnant la concentration à l'électrode positive, on trouve  $x \cong 0,65$ , soit  $(C_e)_{\text{lim}} = 0,42$  molécule-gramme par litre. Ces valeurs approximatives nous donnent un accroissement quasi linéaire de  $V_e$ , ce qui ne peut

expliquer les résultats expérimentaux de la figure 15. De plus,  $V_e$  ainsi calculé est de l'ordre de 75 mV alors que la valeur expérimentale maximum est de 600 mV, la valeur minimum de l'ordre de 250 mV, soit de l'ordre de 40 pour 100 de la valeur maximum. En se reportant à la figure 16, on peut déterminer la valeur de  $b_{\text{max}}$  compatible avec cette variation. On trouve  $b \sim 0,12$ . Or, une telle valeur exigerait une valeur minimum de  $f$  pour une concentration de l'ordre de 3 molécules grammes par litre, ce qui est très éloigné de la valeur trouvée pour  $(\text{ClO}_4)_2 \text{Ca}$ , et de plus entraînerait pour le courant limite obtenu une valeur de la concentration à l'électrode de l'ordre de 100 molécules-grammes par litre, valeur impossible à admettre. La force électromotrice due à une différence de concentration ne peut donc expliquer les résultats de la figure 15.

3. ÉVALUATION DE LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DE LA COUCHE ANODIQUE. — Choisissons un axe  $Ox$  perpendiculaire à la surface de l'anode au point  $O$ . Le long de cet axe la concentration en  $(\text{ClO}_4)_2 \text{Ni}$  variera, décroissant lorsqu'on s'éloignera du point  $O$  vers l'électrolyte. La résistance électrique de la couche d'épaisseur  $\delta$  et de conductivité spécifique  $\chi_x$  sera

$$R_a = \int_0^\delta \frac{dx}{\chi_x}.$$

Pour l'acide perchlorique en solution, on trouve à 25° C une relation entre  $\chi$  et  $C$  de la forme

$$\chi = 0,264 C e^{-C^{2/50}}$$

avec  $C$  exprimé en molécules-grammes par litres et  $\chi$  en siemens. D'où

$$R_a = \int_0^\delta \frac{dx}{0,264 C e^{-C^{2/50}}}$$

Or, on peut admettre une variation linéaire de la concentration en fonction de  $x$ , soit

$$C = C_e - (C_e - C_0) \frac{x}{\delta},$$

ce qui donne à l'intégrale la forme

$$R_a = \frac{\delta}{0,264(C_e - C_0)} \int_{C_0}^{C_e} \frac{e^{-C^{2/50}}}{C} dC.$$

L'intégration graphique entre les limites déjà indiquées  $C_0 = 10^{-2}$  et  $C_e = 0,42$  donne pour la résistance par unité de surface d'électrode  $R_a \sim 1,6 \Omega/\text{cm}^2$ .

4. RETOUR À LA DIFFÉRENCE DE POTENTIEL  $u$  AUX BORNES DE L'ÉLECTROLYSEUR. — Si l'on utilise une cathode de grandes dimensions (densité de courant cathodique très faible) on pourra négliger la chute de potentiel à cette électrode et écrire en première approximation

$$u = (r + R_a)i_e + V_e + V',$$

$R_a, i_e, V_e$  étant les notations précédemment définies,  $r$  est la résistance électrique du bain (pour une anode de 1 cm<sup>2</sup> de surface et une distance entre électrode de 4 cm, on obtient, pour un électrolyte acéto-perchlorique, environ 100  $\Omega$ );

$V'$  est la chute de potentiel à la jonction entre anode et liquide.

Or, on a vu, sur la figure 10 b, que le point de polissage optimum (après 180 s) correspondait à  $u = 21$  V,  $\frac{i_e}{S_a} = 100$  mA/cm<sup>2</sup>. Nous aurons donc

$$u = 101,6 \times i_e + 0,025 + V' = 21 \text{ V},$$

ce qui nous donne  $V'$  de l'ordre de 10,8 V pour une densité de courant de l'ordre de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>.

Il existe donc, à la jonction, entre anode et liquide une chute de potentiel très importante, dont nous avons pu déceler expérimentalement l'existence (Tableau I, paragraphe 2 de cette première partie) et qui pourrait s'expliquer par la présence d'une couche d'ions  $(\text{ClO}_4)^-$  adsorbés sur l'électrode [17].

#### B. Cas d'une couche d'ions $\text{ClO}_4^-$ adsorbés. —

Le raisonnement que nous avons fait pour expliquer la variation de la résistance en fonction du temps (fig. 13) peut s'appliquer à l'interprétation de la figure 15.

1° Cas de  $0 < t < 60$  s. Comme précédemment, les ions  $\text{ClO}_4^-$  s'adsorbent sur la surface anodique augmentant ainsi la polarisation de la cellule électrolytique, à mesure que le garnissage se complète, jusqu'à une valeur  $E_0$ .

2° Cas de  $t > 60$  s. Dans le cas où il y a extraction du métal sans destruction de la couche adsorbée (polissage), les ions  $\text{Ni}^{++}$  s'amoncellent derrière la

barrière de potentiel de la double couche formant ainsi une couche diffuse présentant un excès de charges positives créant une différence de potentiel en sens inverse de la chute de potentiel à l'interface, conformément à la théorie de Stern de la double couche. La polarisation devient alors

$$E = E_0 - \psi;$$

$\psi$ , différence de potentiel dans la couche diffuse, croît lorsque la durée d'électrolyse croît, d'où  $E$  décroît. D'autre part, l'agitation n'agit que très peu sur le garnissage, les forces d'adsorption étant bien supérieures aux forces de frottement hydrodynamique. Par contre, elle facilite la diffusion et disperse la couche diffuse, annulant  $\psi$  : nous retrouvons alors, conformément à l'expérience,

$$E = E_0.$$

Il est évident que, comme précédemment, la séparation des deux phénomènes est purement formelle ; ils coexistent vraisemblablement avec des importances différentes au cours des deux intervalles de temps, le garnissage étant prédominant pour  $t < 60$  s alors que la formation de la couche diffuse l'emporte pour  $t > 60$  s.

L'hypothèse de la couche d'ions adsorbés permet ainsi de relier les principaux résultats expérimentaux que nous avons exposés, et de les interpréter simplement.

Elle permettra d'aborder dans la partie suivante le problème du mécanisme du polissage électrolytique.

## DEUXIÈME PARTIE : Énergies mises en jeu à l'anode et mécanisme du polissage électrolytique

### I. Énergie d'extraction d'un ion métallique.

— Nous indiquerons ici un calcul approché de l'énergie d'extraction d'un ion métallique [23]. Cette énergie sera reliée, en dernière analyse, à la chaleur de sublimation et à l'énergie d'ionisation du métal.

Sommerfeld [24] dans son étude sur la théorie électronique des métaux, avait remarqué que leur classification d'après leur travail d'extraction électronique était la même que celle obtenue d'après l'énergie de Fermi des électrons, calculée d'après la théorie de l'électron libre. Frendkel [25] donna plus tard une explication à ce fait, mais les détails de ses calculs furent critiqués par Sommerfeld et Bethe [26]. Cependant, Wigner et Bardeen supposent correcte son idée de base, à savoir que l'énergie liée aux électrons est proportionnelle à leur énergie cinétique.

A. Définitions et hypothèses. — On peut définir le travail d'extraction comme la différence d'énergie potentielle entre un réseau ayant un nombre donné d'ions et d'électrons  $n_1$  et  $n_e$  et le même réseau où il manquerait un ion ou un électron.

Wigner et Bardeen supposent que la distance de l'électron au plan de séparation est faible par rapport aux dimensions du plan mais grande quant aux dimensions atomiques. L'approximation que nous désirons

obtenir peut s'accomoder de ces conditions, bien que tout laisse à supposer que dans une électrolyse, ce sont les ions métalliques de surface qui doivent entrer en solution.

Le travail d'extraction sera évalué en calculant  $E(n_1, n_e)$  énergie totale du réseau. On peut considérer cette énergie comme composée de trois parties.

1° L'énergie qu'aurait le réseau si les ions de surface étaient entourés par la même distribution de charges symétriques que s'ils étaient à l'intérieur ;

2° La variation d'énergie des ions et électrons de l'intérieur due à la double couche de surface ;

3° L'énergie de cette double couche.

Dans le calcul qui va suivre, on négligera les variations de cette troisième sorte d'énergie. En effet, le calcul complet nécessite de connaître le moment de la double couche, et de plus, l'ordre de grandeur que nous recherchons ne serait pas changé par un calcul plus complet [27].

B. Calcul de  $E(n_1, n_e)$ . — Si nous négligeons l'énergie cinétique des ions, l'énergie totale se composera :

- a) de l'énergie potentielle des ions ;
- b) de l'énergie potentielle des électrons ;
- c) de l'énergie cinétique des électrons.

1. ÉNERGIE POTENTIELLE DES IONS. — Si nous négligeons l'action des autres ions (en équilibre avec l'atmosphère électronique) [28], en ne considérant que celle de la double couche, on obtient, comme première contribution à l'énergie du réseau

$$\frac{n_e}{2} \int |\psi|^2 V dv + \frac{n_1}{2} e D \quad (1)$$

terme dans lequel

$V$  est le potentiel du noyau,

$D$  le moment de la double couche,

$\psi$  la fonction d'onde électronique de Bloch ;

la somme devant être étendue à la sphère de rayon  $r_s$  enserrant l'ion considéré.

Si l'on considère que les dimensions du cristal sont grandes, nous n'aurons pas à faire intervenir l'énergie des électrons manquant à l'intérieur de la sphère ionique, le potentiel de ces électrons étant de l'ordre de grandeur de  $(n_1 - n_e)e/R$ , en désignant par  $R$  la dimension latérale du cristal.

2. ÉNERGIE POTENTIELLE DES ÉLECTRONS. — En ajoutant à l'énergie potentielle  $\frac{1}{2} V(r)$  due à l'ion le plus proche, l'énergie d'interaction électronique, calculée en supposant la distribution des charges uniformes, et l'énergie due à la double couche, on obtient finalement

$$\frac{n_e}{2} \int |\psi|^2 V dv + 0,6 \frac{e^2 n_e^2}{n_1 r_s} - \frac{n_e}{2} e \times D. \quad (2)$$

De même que précédemment, on négligera la correction due aux électrons manquant à l'extérieur de la sphère de rayon  $r_s$ .

Les énergies de corrélation et d'échange sont, pour un électron

$$- e^2 f \left[ \left( \frac{n_1}{n_e} \right)^{1/3} r_s \right] \quad (3)$$

avec la fonction de corrélation  $r_s f(r_s)$

$$- \left( \frac{n_e}{n_1} \right)^{1/3} \times 0,458 \frac{e^2}{r_s} \quad (4)$$

pour  $n_e \neq n_1$ .

Enfin l'énergie cinétique des électrons est

$$- \left( \frac{h^2 n_e}{2m} \right) \int \psi^* \Delta \psi dv \quad (5)$$

et doit être prise en moyenne avec les différentes fonctions des électrons libres.

L'énergie de la double couche due aux ions et électrons internes est simplement

$$- \frac{1}{2} e D (n_e - n_1). \quad (6)$$

Or, l'équation de Schrödinger,

$$- \frac{h^2}{2m} \Delta \psi + V \psi = E \psi$$

donne, en la multipliant par  $\psi^*$  et en intégrant

$$E = - \frac{h^2}{2m} \int \psi^* \Delta \psi dv + \int |\psi|^2 V dv$$

donc la somme des premiers termes de 1 et 2 ajoutée à l'expression (5) donne exactement  $n_e E$ , soit

$$n_e \left[ E_0 + \left( \frac{n_e}{n_1} \right)^{2/3} \times F \right].$$

$E_0$  étant la valeur de l'énergie pour le niveau le plus bas et  $F \times \left( \frac{n_e}{n_1} \right)^{2/3}$  la valeur moyenne de l'énergie de Fermi telle que

$$F = \frac{9\pi}{10} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/3} (R_y / r_s^2). \quad (7)$$

On a alors l'énergie totale

$$E(n_1, n_e) = n_e \left[ E_0 + \left( \frac{n_e}{n_1} \right)^{2/3} F \right] + n_e \left\{ \begin{aligned} & \frac{n_e}{n_1} \times 0,6 \frac{e^2}{r_s} - \left( \frac{n_e}{n_1} \right)^{1/3} \\ & \times 0,458 \frac{e^2}{r_s} - e^2 f \left[ \left( \frac{n_e}{n_1} \right)^{1/3} r_s \right] \\ & - (n_e - n_1) e D. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

En désignant par  $\varphi_1$  et  $\varphi_e$  les travaux d'extraction d'un ion et d'un électron, on aura

$$\varphi_1 = - \frac{\partial E(n_1 n_e)}{\partial n_1},$$

$$\varphi_e = - \frac{\partial E(n_1 n_e)}{\partial n_e}.$$

Or

$$\varphi_1 + \varphi_e = - E_0 - F - 0,6 \frac{e^2}{r_s} + 0,458 \frac{e^2}{r_s} + e^2 f(r_s)$$

en supposant  $n_1 = n_e$  (métaux univalents).

Alors, on a, si on appelle  $I$  l'énergie d'ionisation et  $L$  la chaleur de sublimation [29], [30], [31].

$$\varphi_1 + \varphi_e = I + L, \quad (9)$$

ce qui permet, connaissant  $\varphi_e$ ,  $I$  et  $L$  donnés par la littérature, de connaître  $\varphi_1$ . Ce résultat peut être étendu aux métaux polyvalents, à une petite erreur près.

Le tableau IV indique les valeurs de  $\varphi_1$  calculées pour divers métaux.

TABLEAU IV. — Valeurs de  $\varphi_1$  calculées pour divers métaux.

| Ion                    | [33]<br>$I$ (ev) | [34]<br>$L$ (ev) | [33]<br>$\varphi_e$ (ev) | $I + L$ | $\varphi_1$ (ev) |
|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|---------|------------------|
| Ni <sup>++</sup> ..... | 25,8             | (3,57)           | 4,32                     | (29,37) | 20,73            |
| Fe <sup>++</sup> ..... | 24,3             | (3,83)           | 4,40                     | (28,13) | 19,33            |
| Al <sup>++</sup> ..... | 53,0             | 3,04             | 3,38                     | 56,04   | 45,9             |
| Pb <sup>++</sup> ..... | 22,4             | 2,9              | 3,94                     | 25,3    | 17,42            |

Remarque. — Nous pouvons remarquer que les énergies correspondant à  $\varphi_1$  comprennent l'ionisation d'une molécule  $M \rightarrow M^+$  et l'extraction de l'ion correspondant  $M^+$ .

Nous reviendrons sur cette remarque au paragraphe suivant.

Une vérification expérimentale de la formule (9) a été faite, dans le cas du molybdène [32]. Mahlin et

Reynolds ont mesuré  $\varphi_1$  et  $\varphi_e$  et ont trouvé, comme valeurs expérimentales

$$\varphi_1 + \varphi_e = 8,85 + 4,17 = 12,52 \text{ électrons-volts.}$$

En partant des valeurs de  $I$  et de  $L$ , on obtient,

$$I + L = 7,06 + 5,75 = 12,81 \text{ électrons-volts.}$$

Ces deux nombres sont en accord assez satisfaisant.

**II. Énergie rendue disponible à l'anode par l'électrolyte.** — Nous avons montré, dans la première partie de ce travail, que les résultats expérimentaux suggéraient l'existence d'une couche d'ions  $\text{ClO}_4^-$  adsorbées. Cette couche d'ions de faible rayon [35] va créer un champ électrique que nous pouvons évaluer en utilisant les formules classiques.

Si le garnissage de la surface est complet [47] en prenant pour rayon de l'ion  $\text{ClO}_4^-$  :  $r \sim 2,5$  angströms, et en supposant la couche monoionique, nous obtenons la densité de charge

$$\sigma = \frac{1,38}{r^2} \times 10^6 \text{ unités électrostatiques C.G.S.}$$

avec  $r$  en angströms.

Si l'on suppose le métal complètement ionisé, comme il est coutume de le faire, la couche double ainsi formée va créer un champ

$$H : 4\pi\sigma = \frac{17,4}{r^2} \times 10^6 \text{ unités électrostatiques C.G.S.} \\ = \frac{5,22}{r^2} \times 10^9 \text{ V/cm.}$$

L'énergie à la double couche ainsi calculée est largement suffisante pour l'extraction d'un ion métal [36] la différence de potentiel à l'interface étant alors d'environ 21 V.

On peut alors présenter ce résultat sous une forme un peu différente.

L'énergie totale réclamée par l'ionisation et l'extraction de l'ion  $M^+$  est

$$\varphi_1 = I + L - \varphi_e \times n$$

( $n$  étant la valence de l'ion métal) puisque le ou les électrons de valence resteront dans le métal : c'est l'énergie  $\varphi_1$  calculée au paragraphe I de la présente partie (tableau IV).

Or  $\varphi_1$  est aussi l'énergie potentielle de l'ion  $M$  dans le cristal. Si nous appelons  $E_s$  son énergie dans la solution électrolytique, nous aurons pour qu'il y ait extraction, en posant

$$n.e.r.H = E \text{ (énergie disponible à l'interface)} \\ \varphi_1 - E_s < E.$$

L'énergie  $E_s$  variera avec la concentration en ions métal dans la solution, ce qui pourrait expliquer l'influence de cette concentration sur les conditions de polissage [21].

Une explication simple pourrait alors être envisagée pour le mécanisme du polissage électrolytique.

Pour simplifier les calculs, nous avons supposé que l'interface métal-solution était plane. Pratique-

ment, il n'en est pas ainsi et les valeurs que nous avons trouvées sont des valeurs moyennes, en particulier pour  $\varphi_1$  et  $H$ . En réalité, sur les pointes du métal,  $H$  est maximum du fait de la courbure et, l'énergie de cohésion pouvant être considérée comme minimum,  $\varphi_1$  est minimum, alors l'énergie disponible  $E$  est telle que

$$E_1 \gg \varphi_1 - E_s;$$

il y a extraction.

Au contraire, pour les creux,  $H$  est minimum,  $\varphi_1$  est maximum, alors

$$E_2 < E_1;$$

l'extraction sera moins facile, d'où une attaque plus importante sur les pointes que dans les creux.

Cette façon de voir explique aussi deux faits expérimentaux : l'attaque préférentielle des arêtes de l'anode au cours du polissage électrolytique, ainsi que l'augmentation de la résistance apparente  $R$  avec la durée de polissage. En effet, une arête est l'analogie d'une pointe du métal, région de champ  $H$  intense et de travail d'extraction  $\varphi_1$  faible. On a aussi

$$E \gg \varphi_1 - E_s,$$

d'où l'attaque préférentielle.

D'autre part, lorsque la surface devient plus plane au cours du polissage, le champ  $H$  diminue et tend vers sa valeur moyenne calculée précédemment dans le cas d'un plan, de même pour  $\varphi_1$  qui augmente. On a alors moins d'ions extraits d'où une intensité du courant (ou mieux une densité de courant) plus faible pour la même tension aux bornes ; d'où une augmentation de  $R$ , et  $\frac{dS}{dt} < 0$  ( $S$  étant la surface active anodique).

**III. Conséquence électrique de la couche d'ions  $\text{ClO}_4^-$  adsorbée.** — La couche adsorbée à l'anode peut être mise en évidence par des mesures de capacité de l'électrode. En effet, si les ions  $\text{ClO}_4^-$  ont une densité de charge  $\sigma$  (par  $\text{cm}^2$ ), l'ion ayant un rayon  $r$  (en angströms) on aura

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\sigma \times 10^8}{4\pi\sigma r} = \frac{10^8}{4\pi r} \left\{ \begin{array}{l} \text{unités électrostatiques} \\ \text{C.G.S.} \end{array} \right.$$

$C$  étant la capacité par centimètre carré d'électrode, ou encore

$$C = \frac{1}{4\pi r} \times \frac{10^{-3}}{9} \text{ F/cm}^2.$$

En prenant  $r = 2,5$  angströms

$$C = \frac{1}{0,2882} \times 10^{-6} = 3,5 \text{ } \mu\text{F/cm}^2.$$

Cette capacité peut se mettre en évidence et ce fut le premier but des expériences qui vont être exposées dans la troisième partie.

*Remarque.* — Les calculs approchés que nous avons indiqués supposent une permittivité à l'interface égale à 1.

En réalité cette permittivité est probablement plus forte, ce qui augmenterait la capacité  $C$  [37].

# TROISIÈME PARTIE : Sur une nouvelle méthode d'étude du processus à l'électrode

**I. Introduction.** — Nous avons choisi, pour mesurer la capacité à l'anode, la méthode du pont à courant alternatif à basse fréquence.

Plusieurs méthodes de mesure de la capacité d'électrodes ont été utilisées depuis qu'Helmholtz introduisit la notion de double couche. Cet auteur considérait cette double couche comme un condensateur constant, ayant des charges égales sur le métal et l'interface du liquide, la distance  $\delta$  de l'une à l'autre restant constante. La différence de potentiel  $V$  entre les plaques d'un tel condensateur est

$$V = 4\pi\sigma\delta/D$$

$\sigma$  étant la densité de charge et  $D$  la permittivité du milieu.

La capacité est ainsi

$$C = \frac{d\sigma}{dV} = \frac{\sigma}{V} = \frac{D}{4\pi\delta}$$

Trois méthodes principales de détermination de la capacité ont été utilisées [38].

**A. A partir de la courbe électrocapillaire.** — Si l'on trace la courbe de la tension superficielle  $A$  de l'interface mercure/solution pour une électrode à goutte, l'équation obtenue par G. Lippmann montre que

$$\sigma = - \frac{dA}{dV}$$

et

$$C = \frac{d\sigma}{dV} = - \frac{d^2A}{dV^2}$$

Si la capacité est constante, on doit obtenir une courbe électrocapillaire parabolique. Ceci n'est vrai que dans quelques cas, par exemple pour le nitrate de potassium en solution [39] pour lequel

$$C \cong 13 \mu\text{F}/\text{cm}^2.$$

**B. Méthode de l'électrode à goutte.** — Mise au

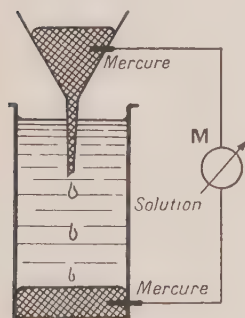


Fig. 17. — Schéma relatif à la production d'un courant par une électrode à goutte.

point par Warley [40] qui a montré que lorsque du mercure coule goutte à goutte dans la solution pour aller rejoindre une large électrode de mercure disposée comme l'indique le schéma de la figure 17, un courant passe à travers l'appareil de mesure  $M$  placé entre les deux électrodes. On pourra évaluer ainsi les charges qui se développent à l'interface mercure/solution, et si l'on connaît la surface de la goutte il sera possible de déterminer  $\sigma$ . La méthode

a été développée par G. Lippmann [41], puis utilisée par Frumkin [42] et J.-St-L. Philpot [43].

**C. Mesures directes de la capacité.** — Si un courant  $i$  traverse la cellule électrolytique pendant le temps  $dt$ , et à condition qu'aucun ion chargé ou électron ne traverse la double couche, on a

$$d\sigma = idt$$

et

$$C = \frac{d\sigma}{dV} = \frac{idt}{dV}$$

Cette méthode a été étudiée par Overbeck [44], Pring [45] et Le Blanc [46] puis par Knobel [47] et Newbery [48].

C'est en 1928 que Bowden et Rideal [49] mirent cette méthode définitivement au point. Ces auteurs arrivent à la conclusion que, lorsque le courant est lancé, les électrons se propagent le long du fil et les ions positifs migrent à travers la solution, vers l'électrode, mais que pratiquement aucun électron ou ion ne parvient à traverser la double couche. Le résultat de la densité de courant est alors un accroissement de la charge de chaque côté de la double couche et par cela même un accroissement de la différence de potentiel. La pente de la partie linéaire de la courbe est la capacité de la double couche.

Ainsi, Bowden et Rideal trouvent que les électrodes de mercure ont une capacité surfacique de  $6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  et font état du même ordre de grandeur obtenu par d'autres expérimentateurs. On peut ainsi, pour des surfaces égales de métaux différents ont la même capacité pour un même électrolyte, déterminer l'aire vraie d'une électrode. Si l'on suppose par exemple que l'aire effective d'une électrode de mercure est égale à l'aire mesurée, on trouve que l'aire réelle du platine brillant est d'environ 2 à 4 fois son aire apparente. On indique ici quelques rapports

|                |                                                   |        |                      |        |
|----------------|---------------------------------------------------|--------|----------------------|--------|
| Aire réelle    | pour le nickel ayant subi différents traitements. |        |                      |        |
| Aire apparente |                                                   |        |                      |        |
|                | Poli                                              | Recuit | Dépôt électrolytique | Laminé |
| Aire réelle    | —                                                 | —      | —                    | —      |
| Aire apparente | 13                                                | 11     | 12                   | 6      |

La méthode du pont en courant alternatif que nous avons utilisée semble avoir été citée pour la première fois par Krüger [50] et plus récemment par M. Proskurnin et A. Frumkin [51].

D.-C. Grahame [52] utilisa aussi un pont à courant alternatif en  $P/Q$  série pour mesurer la capacité d'une électrode de mercure. L'électrode étudiée est formée par une goutte de faible diamètre alimentée par un capillaire. La seconde électrode est une sphère creuse de platine platiné centrée sur la goutte de mercure. Le courant continu est amené par une diagonale du pont à courant alternatif, une électrode au calomel mesurant le potentiel est introduite dans le circuit.

D.-C. Grahame trouve que la capacité est indépendante de la fréquence mais varie avec le potentiel de l'électrode. Pour KCl,  $\frac{N}{10}$ , il obtient une capacité différentielle pour un potentiel nul de  $123 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Il compare les variations de cette capacité avec les variations de la densité de charge par centimètre carré de surface d'électrode.

Mais nous avons demandé à cette méthode de renseigner non seulement sur la capacité aux électrodes, mais aussi sur l'angle de perte de cette capacité. Ceci nous a conduit à une analyse plus complète du problème et a donné lieu à des modifications de principe dans la méthode de mesure.

**II. Appareillage.** — Après quelques expériences préliminaires, et en raison des ordres de grandeurs

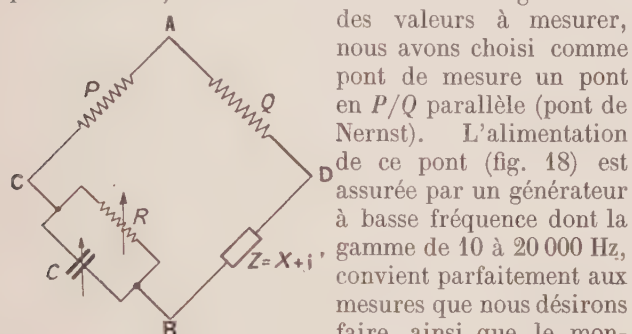


Fig. 18. — Schéma d'un pont de Nernst.

des valeurs à mesurer, nous avons choisi comme pont de mesure un pont en  $P/Q$  parallèle (pont de Nernst). L'alimentation de ce pont (fig. 18) est assurée par un générateur à basse fréquence dont la gamme de 10 à 20 000 Hz, convient parfaitement aux mesures que nous désirons faire, ainsi que le montreront les résultats. Le pont est attaqué par sa diagonale AB à l'aide d'un transformateur écran de rapport 1/1. Un transformateur identique relie la diagonale CD à un amplificateur sélectif alimentant un téléphone servant d'appareil de zéro.

L'alimentation en courant continu était réalisée, au cours des premières expériences, par des arrivées

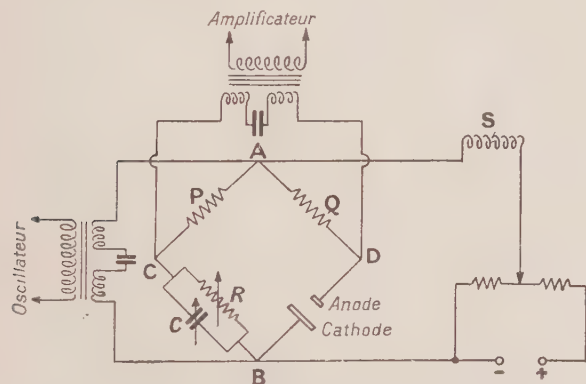


Fig. 19. — Schéma relatif à l'alimentation du pont.

de courants aux points A et B comme l'indique le schéma de la figure 19. Les précautions d'usage étaient prises pour éviter l'interaction des courants d'alimentation continu et alternatif (capacités protégeant les transformateurs écrans, bobine d'inductance de choc S dans le circuit continu).

L'alimentation en continu entre les points B et D avait été aussi essayée, mais l'influence de l'inductance S et du circuit continu était alors trop importante.

L'inconvénient majeur de l'alimentation en continu entre A et B est de limiter le choix des rapports  $\frac{P}{Q}$  à des

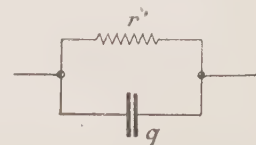


Fig. 20. — Représentation de la cellule électrolytique.

valeurs compatibles avec l'intensité du courant continu qui traverse les divers éléments du pont, créant ainsi des conditions expérimentales défavorables.

Le pont de Nernst ainsi monté donne comme résultats, l'impédance de la cellule étant représentée par la figure 20.

$$r' = \frac{Q}{P} R,$$

$$q = \frac{P}{Q} C.$$

Ces résultats sont difficiles à utiliser tels que, et il est nécessaire de représenter l'impédance de la cellule électrolytique par un schéma plus complexe.

**III. Détermination du schéma équivalent.** — Nous ferons deux hypothèses qui nous semblent légitimes :

1° La capacité due à la permittivité de l'électrolyte est négligeable devant la conductance de cette solution ;

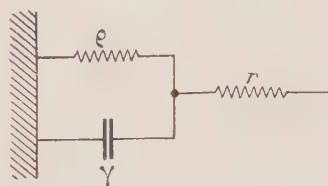


Fig. 21. — Schéma de la cellule.

2° La variation avec la fréquence de la conductivité de l'électrolyte dans le domaine de fréquences utilisées est négligeable.

On peut alors, en première approximation, utiliser le schéma de principe montré en figure 21.  $\rho$  et  $\gamma$  représentent les phénomènes aux deux électrodes et  $r$  la résistance du bain. En supposant la deuxième hypothèse correcte, on pourra obtenir la valeur de  $r$  par une extrapolation de  $r'$  pour  $\frac{1}{\omega} = 0$ . Alors  $\rho$  est mis en court-

circuit par  $\frac{1}{\gamma\omega} = 0$  et  $r' = r$ . On peut ainsi avoir  $\gamma$  et  $\rho$  en fonction de la fréquence.

Or, ces deux quantités représentent les phénomènes aux deux électrodes, anode et cathode, et nous allons chercher à faire intervenir les quantités  $C, C', R$  et  $R'$  qui différencient les deux électrodes (fig. 22). Nous supposons pour l'instant que l'impédance à chaque interface peut être représentée en première approximation,

par une résistance et une capacité en parallèle. On obtient alors

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \frac{(C'/R^2 + C/R'^2) + CC'(C + C')\omega^2}{(1/R + 1/R')^2 + (C + C')^2\omega^2} \\ \rho &= \frac{(1/R + 1/R')^2 + (C + C')^2\omega^2}{1/RR' \times (1/R + 1/R') + (C^2/R' + C'^2/R)\omega^2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Or, nous avons été amené à rechercher deux fonctions  $f$  et  $f'$  telles que

$$R = f\left(\frac{1}{\omega}\right) \quad R' = f'\left(\frac{1}{\omega}\right)$$

et nous avons constaté qu'une loi de proportionnalité

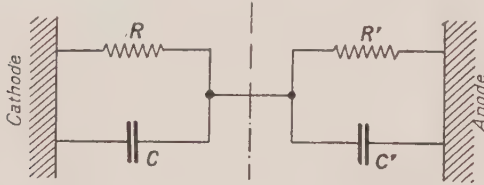


Fig. 22. — Schéma relatif aux deux électrodes.

pouvait s'appliquer, en première approximation, d'où

$$R = \frac{K}{\omega}, \quad R' = \frac{K'}{\omega}, \quad K = C^{te}, \quad K' = C'^{te}.$$

Les formules (1) deviennent alors

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \frac{(C'/K^2 + C/K'^2) + CC'(C + C')}{(1/K + 1/K')^2 + (C + C')^2} \\ \rho\omega &= \frac{(1/K + 1/K')^2 + (C + C')^2}{1/KK'(1/K + 1/K') + C^2/K' + C'^2/K} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$C, C', K$  et  $K'$  étant des constantes,  $\gamma$  et  $\rho\omega$  sont alors constantes. Nous verrons que ce cas correspond à l'électrolyse sans polissage électrolytique (dans le cas de l'argent en bain de cyanure de potassium).

Au contraire, dans le cas du polissage,  $\gamma$  et  $\rho\omega$  ne sont plus constants. Nous avons alors supposé que, dans ce cas, les pertes à l'anode ( $R'$ ) ne dépendaient pas de la fréquence. Posant  $R' = K_1$ , nous avons alors, en remplaçant dans (1)

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \frac{K_1^2\omega^2[C' + CC'(C + C')K^2] + CK^2}{K_1^2\omega^2[1 + K^2(C + C')^2] + 2KK_1\omega + K^2} \\ \rho\omega &= \frac{K_1^2\omega^2[1 + K^2(C + C')^2] + 2K_1K\omega + K^2}{K_1^2\omega^2C^2K + K_1\omega(1 + C^2K^2) + K} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Nous allons étudier séparément les variations de  $\gamma$  et  $\rho\omega$  en fonction de la fréquence.

a)  $\gamma = f(\omega)$  peut se mettre sous la forme

$$\gamma = \frac{A\omega^2 + B}{D\omega^2 + 2KK_1\omega + K^2}$$

avec

$$\begin{aligned} A &= K_1^2C'[1 + C(C + C')K^2], \\ B &= CK^2, \\ D &= K_1^2[1 + K^2(C + C')^2]. \end{aligned}$$

Cette fonction peut être représentée par la courbe

de la figure 23; l'asymptote horizontale a pour ordonnée

$$\gamma = C' \frac{1 + C(C + C')K^2}{1 + (C + C')^2K^2}$$

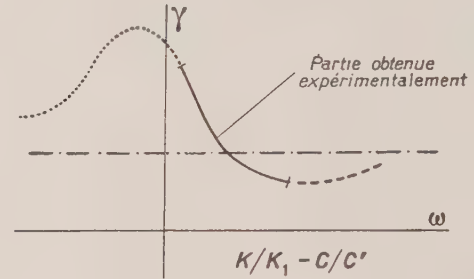


Fig. 23. — Courbe représentant la fonction  $\gamma = \frac{A\omega^2 + B}{D\omega^2 + 2KK_1\omega + K^2}$

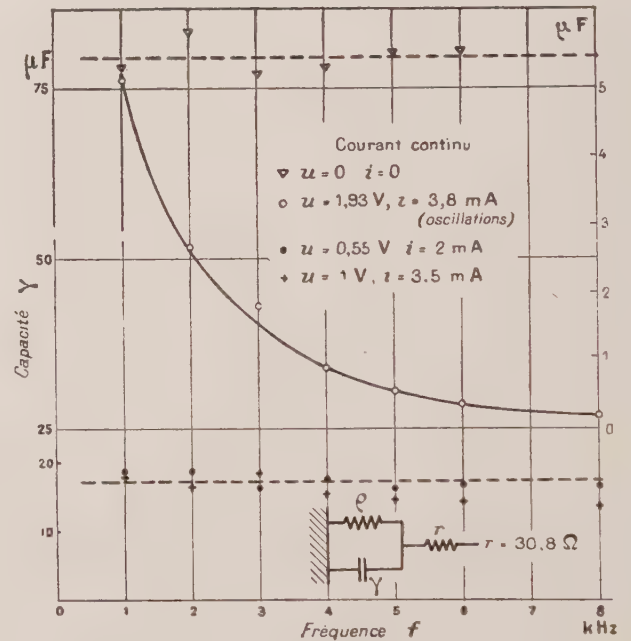


Fig. 23 bis. — Courbe expérimentale de  $\gamma$  en fonction de la fréquence.

La figure 23 bis indique les résultats expérimentaux correspondants.

b)  $\rho\omega = f(\omega)$  peut se mettre sous la forme

$$\rho\omega = \frac{D\omega^2 + 2KK_1\omega + K^2}{E\omega^2 + F\omega + K}$$

avec

$$\begin{aligned} D &= K_1^2[1 + K^2(C + C')^2], \\ E &= K_1^2C'^2K, \\ F &= K_1[1 + C^2K^2]. \end{aligned}$$

La figure 24 représente les variations de  $\rho\omega$  en fonction de  $\omega$ , en utilisant la fonction précédente.

Les résultats expérimentaux permettent de tracer la courbe de la figure 24 bis.

Les résultats expérimentaux présentés sur les figures 23 bis et 24 bis ont été obtenus pour l'électrolyse de

l'argent dans un bain de KCN (solution à 17 g par litre). Le polissage a lieu [53] lorsque le courant continu oscille autour d'une position d'équilibre (ici  $u=1,93$  V). On voit que les résultats expérimentaux sont en accord satisfaisant, avec la discussion des équations donnant

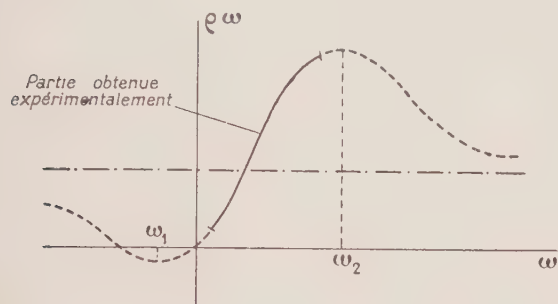


Fig. 24. — Courbe représentant la fonction  $\rho\omega = \frac{D\omega^3 + 2KK'\omega + K^2}{E\omega^2 + F\omega + K}$ .

$\gamma$  et  $\rho\omega$ . Comme ces équations tiennent compte du schéma choisi pour la cellule, nous vérifions ainsi la légitimité des hypothèses que nous avons dû formuler pour l'établir.

Nous retiendrons aussi de ces résultats que les pertes

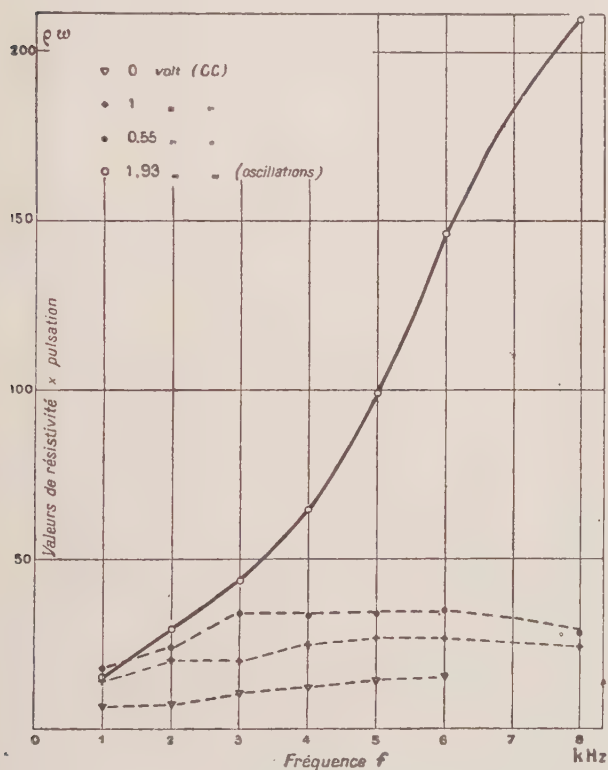


Fig. 24 bis. — Courbe expérimentale de  $\rho\omega$  en fonction de la fréquence.

à l'anode  $R'$  ne dépendent pas de la fréquence lorsque le polissage a lieu. Nous préciserons ce résultat plus loin.

*Remarque.* — Si nous faisons dans les formules (1)

(donnant  $\gamma$  et  $\rho$ ),  $C = C'$  et  $R = R'$ , on voit que ces formules deviennent très simples et donnent

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \frac{C}{2}, \\ \rho &= 2R. \end{aligned} \right\} (1')$$

Il faut pour cela que les mesures en courant alternatif soient effectuées entre deux électrodes absolument symétriques, tant de forme ou de composition, que du point de vue électrochimique. Nous allons indiquer dans le paragraphe suivant, une technique permettant de réaliser ces conditions. Nous verrons de même que le montage utilisé résout simplement le problème de l'alimentation par le courant continu.

#### IV. Technique des mesure en électrodes symétriques. — La particularité du montage électrique

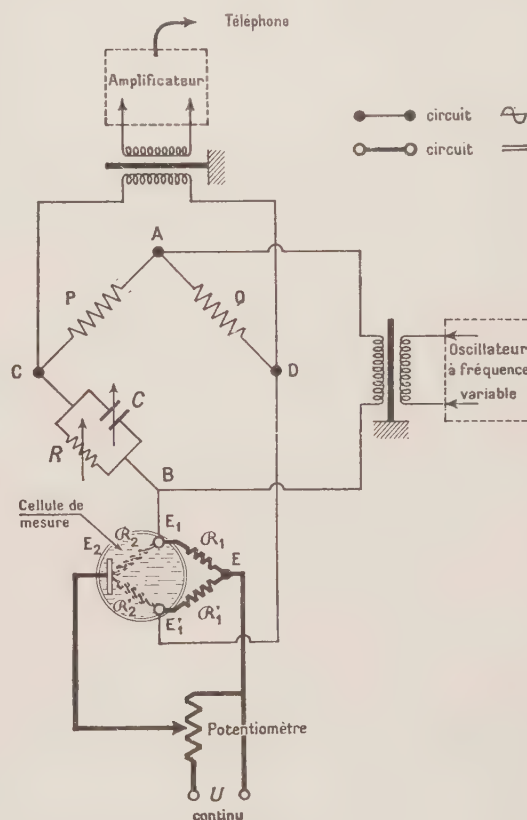


Fig. 25. — Schéma du montage pour les mesures en électrodes symétriques.

est une alimentation (en courant continu) en pont des électrodes à étudier.

Soient  $E_1$  et  $E_1'$  ces électrodes. Elles sont préalablement choisies aussi identiques que possible quant à leur forme, leurs dimensions et leur composition.

**A. Montage électrique (fig. 25).** — Les deux électrodes à étudier sont polarisées à l'aide d'une troisième électrode  $E_2$  reliée à l'un des pôles de la source du courant continu par l'intermédiaire d'un potenti-

mètre permettant de régler la tension entre le point E et l'électrode E<sub>2</sub>. Ce point E (pôle + de la source de courant continu si E<sub>1</sub>, E'<sub>1</sub> sont anodes) est relié aux deux électrodes E<sub>1</sub> et E'<sub>1</sub> par deux résistances égales R<sub>1</sub> et R'<sub>1</sub>. Ces deux résistances sont non inductives. Si la symétrie des deux électrodes est correcte, elles sont alimentées identiquement et R<sub>2</sub> = R'<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub> représentant les impédances dues à l'électrolyse entre E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> d'une part et E'<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> d'autre part.

Le pont E<sub>1</sub> E<sub>2</sub> E'<sub>1</sub> est alors équilibré et la différence de potentiel en courant continu entre E<sub>1</sub> et E'<sub>1</sub> est nulle

$$V_{E_1} = V_{E'_1}$$

de même, en courant alternatif

$$V_{E_2} = V_{E'_2}$$

A ce moment, il n'y a plus d'interaction entre le circuit à courant continu et le circuit à courant alternatif, les deux circuits étant absolument indépendants. De plus, les équations d'équilibre du pont de Nernst s'appliquent, et il suffit d'introduire une correction correspondant à R<sub>1</sub> + R'<sub>1</sub> en parallèle sur la partie réelle de l'impédance mesurée. Les équations d'équilibre du pont de Nernst s'écrivent alors, si R<sub>1</sub> + R'<sub>1</sub> = R

$$\left. \begin{aligned} r' &= \frac{Q R}{\frac{P R}{R} - Q} \\ q &= \frac{P}{Q} C. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Nous pouvons choisir R de façon à ne pas shunter par un R trop faible une grande résistance R, ce qui enlèverait de la précision aux mesures. Nous avons pris R<sub>1</sub> = R'<sub>1</sub> = 304,75 Ω. D'où R = 609,5 Ω. Il est nécessaire aussi de prévoir une cellule de mesure telle que l'électrode E<sub>2</sub> ne perturbe pas le champ alternatif.

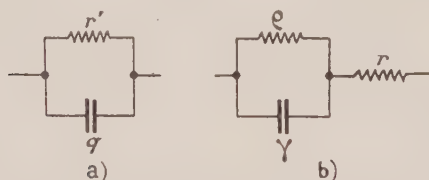


Fig. 26. — Schémas d'impédance (a) et de cellule (b).

**V. Représentation des résultats dans le plan complexe.** — Les formules donnant γ et ρ à partir de r' et de q calculés à l'aide des formules (4) sont

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \frac{qr'^2}{(r' - r)^2 + q^2 r'^2 \omega^2} \\ \rho &= \frac{(r' - r) - q^2 r'^2 \omega^2}{(r' - r)^2 + q^2 r'^2 \omega^2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Les calculs étant assez laborieux, nous avons recherché une méthode graphique donnant une représentation directe des résultats.

Nous pouvons écrire, si le schéma (fig. 26 a) représente l'impédance mesurée au pont [formules (4)] et

si le schéma de la figure 26 b est le schéma représentant la cellule électrolytique

$$\frac{1}{\frac{1}{r'} + jq\omega} = \frac{1}{\frac{1}{\rho} + j\gamma\omega} + r. \quad (6)$$

Or, r est déterminé par extrapolation, comme indiqué au paragraphe III de la troisième partie. Les inconnues

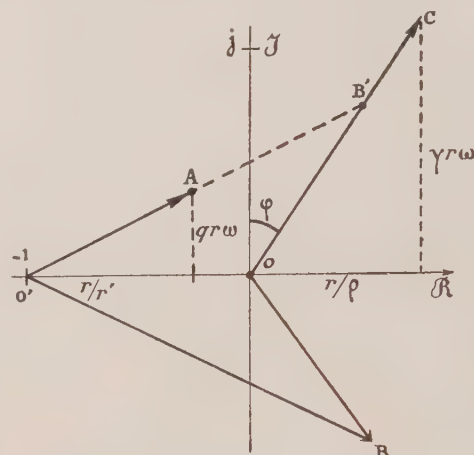


Fig. 27. — Construction graphique pour la détermination de γ et de ρ

sont donc γ et ρ. Nous pouvons écrire l'égalité (6) sous la forme

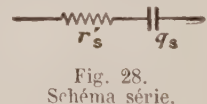
$$-1 + \frac{1}{\frac{r}{r'} + jqr\omega} = \frac{1}{\frac{r}{\rho} + j\gamma r\omega}$$

où les termes  $\frac{r}{r'}$ ,  $\frac{r}{\rho}$ ,  $jqr\omega$  et  $j\gamma r\omega$  sont des nombres sans dimensions.

On peut alors déterminer γ et ρ de la façon suivante. Prenant -1 comme origine, on porte le vecteur O'A ayant comme composantes r/r' et jqrω (fig. 27). Une inversion de pôle O' et de rapport 1 donne le vecteur O'B. Le vecteur OB représente alors la quantité complexe

$$-1 + \frac{1}{\frac{r}{r'} + jqr\omega}.$$

Une nouvelle inversion de pôle O et de rapport toujours égal à 1 fournit le vecteur OC dont les composantes sont r/ρ et jγrω. Un calcul simple permet alors de déterminer ρ et γ. Pratiquement, on utilise le fait que la construction nécessite deux inversions, c'est-à-dire deux changements de signe de l'argument pour construire les vecteurs O'B' et OB' au lieu des vecteurs O'B et OB, ce qui simplifie le tracé. Notons



qu'une construction semblable peut être faite dans le cas où le pont de mesure donne le schéma série de la figure 28. On aura alors

$$-1 + \frac{r'_s}{r} - j \frac{1}{q_s \omega r} = \frac{1}{\frac{r}{\rho_s} + j\gamma_s \omega r}, \quad (6')$$

d'où la construction. Remarquons enfin que l'angle de pertes est indiqué sur la figure 27 par l'angle

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{r/\rho}{\gamma r \omega} = \frac{1}{\gamma \rho \omega}.$$

**VI. Résultats.** — Les résultats suivants ont été obtenus en utilisant un bain perchlorique mis au point par D. Amine pour l'aluminium. Sa composition est

|                                       |                    |
|---------------------------------------|--------------------|
| $(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}$ .....     | 20 g               |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ..... | 98 cm <sup>3</sup> |
| $\text{H}_2\text{O}$ .....            | 2 cm <sup>3</sup>  |

Les anodes étaient en aluminium pur (99,9 pour 100) (fil étiré de 30/10 mm de diamètre et 14 mm de longueur).

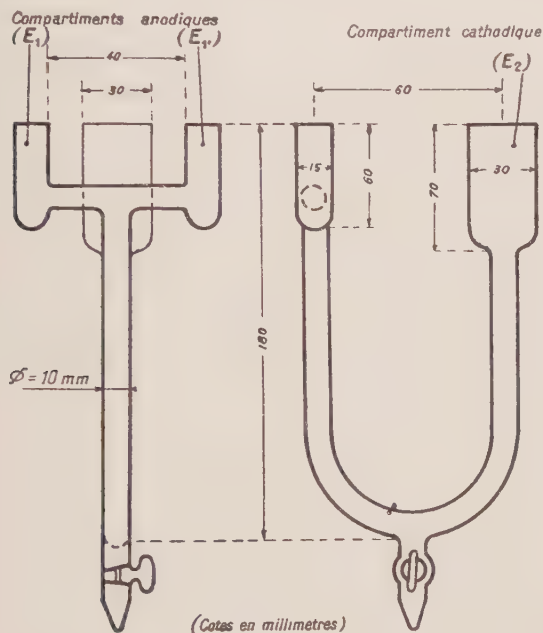


Fig. 29. — Croquis d'une cellule de mesure.

La cathode était une plaque de platine de 30 mm de largeur et de 40 mm de longueur immergée. Le croquis de la figure 29 donne la forme et les dimensions de la cellule de mesure utilisée.

La courbe du courant en fonction de la tension (entre E et E<sub>2</sub> du schéma de la figure 25) est perturbée d'abord par les résistances  $R_1$  et  $R'_1$  et surtout par la grande résistance qu'oppose au passage du courant continu la longueur de la liaison électrolytique entre le compartiment cathodique et les compartiments anodiques. Ceci est un défaut de l'appareil, auquel nous nous proposons de remédier ultérieurement. Mais, comme nous n'indiquerons ici que des résultats obtenus en courant alternatif ou en fonction du courant continu, il nous a suffi de vérifier expérimentalement que le polissage a lieu aux environs de 60 V-80 V en courant continu.

Le tableau de la figure 32 contient les résultats obtenus pour différentes fréquences avec  $u_{\text{continu}} = 5$  V et  $i_{\text{continu}} = 0,9$  mA. Cette figure montre que les points

expérimentaux se placent sur un cercle avec les coordonnées choisies. Ce cercle passant par O donne, après la première inversion un second cercle passant aussi par O, d'où, après la seconde inversion du pôle O une droite. L'affixe d'un point sur cette droite peut s'écrire

$$Z = \left( \frac{1}{\rho'} + \frac{1}{\rho(\omega)} + j\gamma\omega \right).$$

Partant de cette relation on arrive donc au schéma indiqué en figure 30 où  $\rho$  est en général fonction de la fréquence alors que la valeur de  $\rho'$  est absolument constante.

Du fait de l'inertie des ions, le schéma équivalent devrait comporter une inductance en parallèle, comme nous le verrons au paragraphe C de la troisième partie.

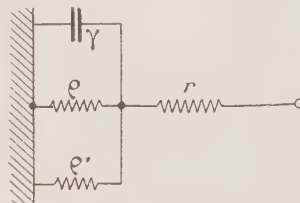


Fig. 30. — Schéma.

Les résultats indiqués s'entendent avec  $\rho$  exprimé

en ohms,  $\omega$  en radians par seconde et  $\gamma$  en farads.

Aux erreurs de mesure près, la capacité  $\gamma$  semble être approximativement constante avec la fréquence. Si l'on effectue le produit  $\rho\omega$ , on voit qu'il est aussi sensiblement constant. Les figures 31 à 41 et les tableaux

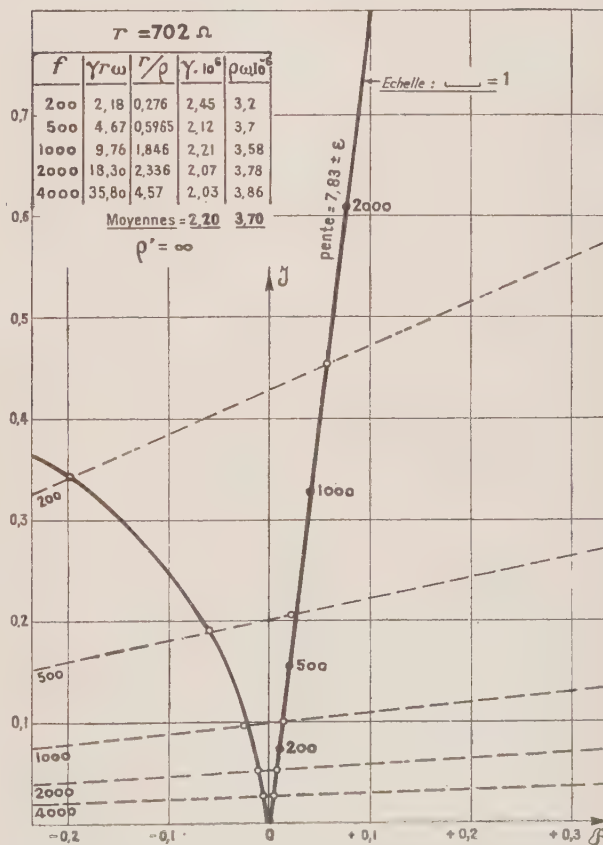


Fig. 31. — Courbes relatives à l'électrolyse d'une solution alcoolique de perchlorate de magnésium (anode de Al) pour  $i = 0$ .  $\mathcal{R}$  désigne l'axe réel et  $\mathcal{J}$  l'axe imaginaire.

correspondants indiquent les résultats obtenus pour des conditions d'électrolyse différentes. Dans toutes ces figures, les résultats expérimentaux sont, aux erreurs d'expérience près, sur des cercles, d'où les droites obtenues après deux inversions. Les dimensions des graphiques nous ont obligé à réduire les échelles pour

obtenus pour  $\gamma_{\text{moy}}$ ,  $\rho\omega_{\text{moy}}$  et  $\rho'$  obtenus en fonction de  $i$ . L'adsorption d'ions  $\text{ClO}_4^-$  à l'anode explique les courbes de la figure 42.

1. VARIATIONS DE  $1/\rho'$  EN FONCTION DE  $i$ . — La conductance  $1/\rho'$  peut être considérée en première approximation (courbe en trait ponctué) comme linéaire en fonction de  $i$ . Cette conductance est donc proportionnelle à la quantité d'ion  $\text{M}^+$  extrait et d'anions déchargés par unité de temps, c'est elle qui représente d'une manière globale, la migration électrolytique à la double couche.

2. VARIATIONS DE  $\gamma$  EN FONCTION DE  $i$ . — La capacité  $\gamma$ , en première approximation (courbe en trait ponctué) croît d'abord pour les faibles valeurs de  $i$ . Pour ces courants, la couche d'ions adsorbés n'est pas encore complètement formée : le garnissage n'est pas complet. Les ions  $\text{ClO}_4^-$  possèdent un certain degré de liberté. Lorsque  $\gamma$  passe par son maximum maximorum, il y a équilibre entre les parties de la surface anodique où le champ d'extraction est insuffisant et celui où il permet l'arrachement du métal. Ensuite la capacité diminue tandis que le nombre d'ions migrant par unité de temps continue à augmenter. Nous pouvons donc penser que la capacité  $\gamma$  correspond aux parties de l'anode où il n'y a pas migration,  $1/\rho'$  correspondant aux ions entrant en solution. Ces zones changent de localisation

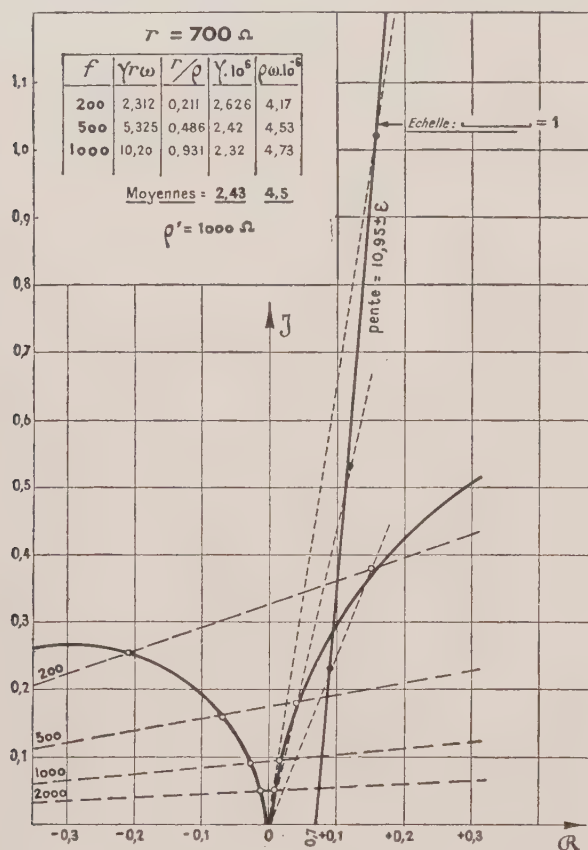


Fig. 32. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 0,9$  mA.

le tracé de ces droites. Dans le cas où la cellule n'est pas traversée par le courant continu ( $i = 0$ ,  $u = 0$ ), la droite résultante passe par l'origine 0 et  $1/\rho' = 0$  (fig. 31).

Le calcul de  $\rho\omega$  a été effectué en mesurant la pente  $p$  des droites. On a alors

$$\rho\omega = \frac{p}{\gamma}.$$

Les figures correspondant à la zone de polissage présentent une particularité. En effet, pour  $u = 60$  V,  $i = 11$  mA et  $u = 80$  V,  $i = 17$  mA, la pente de la droite résultante est telle que  $\text{tg } \varphi = 0$  : les pertes, fonction de la fréquence, sont nulles. Or, c'est justement pour cet intervalle que le polissage a lieu.

Nous discuterons les résultats obtenus en fonction du courant continu traversant la cellule et en fonction de la fréquence du courant alternatif de mesure.

A. Discussion en fonction du courant continu. — Le tableau XIV et la figure 42 résument les résultats

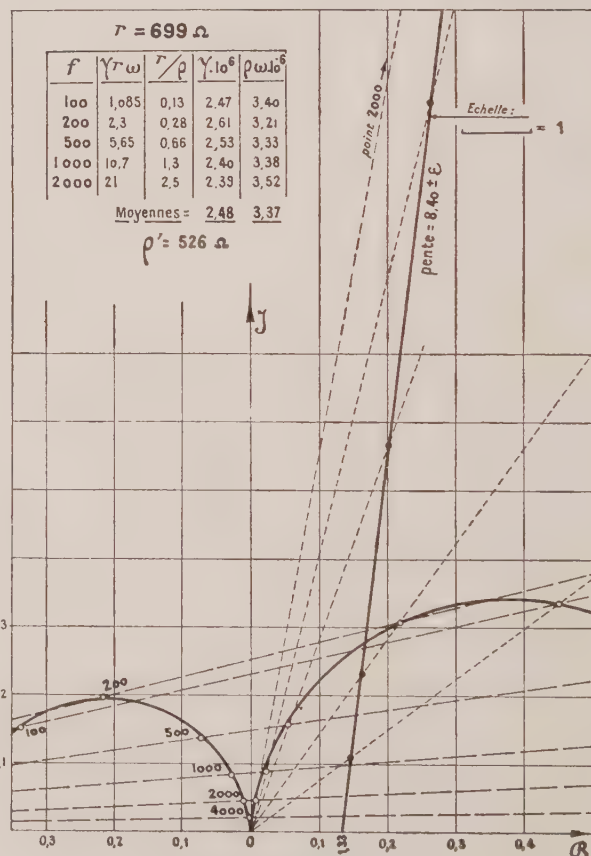


Fig. 33. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 1,7$  mA.

au cours du temps mais statistiquement leurs valeurs relatives restent constantes puisque  $i$  reste constant, d'où  $\gamma$  et  $\rho'$  aussi.

TABLEAU XIV. — Résultats obtenus pour  $\gamma_{\text{moy}}$ ,  $\rho\omega_{\text{moy}}$  et  $\rho'$  en fonction de  $i$ .

| $i$ (mA) | $u$ (volts) | $\gamma_{\text{moy}}$ ( $\mu\text{F}$ ) | $\rho\omega_{\text{moy}} \times 10^{-6}$ | $\rho'$ ( $\Omega$ ) | $\text{tg } \varphi$ | $1/\rho'$ (siemens) $10^3$ | $10^6/\rho\omega$ |
|----------|-------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|
| 0        | 0           | 2,2                                     | 3,7                                      | $\infty$             | 0,128                | 0                          | 0,27              |
| 0,9      | 5           | 2,4                                     | 4,5                                      | 1 000                | 0,091                | 10                         | 0,22              |
| 1,7      | 10          | 2,5                                     | 3,4                                      | 526                  | 0,119                | 1,9                        | 0,30              |
| 3,2      | 20          | 2,7                                     | 4,8                                      | 258                  | 0,076                | 3,9                        | 0,21              |
| 5        | 30          | 2,6                                     | 2,0                                      | 185                  | 0,185                | 5,4                        | 0,50              |
| 7        | 40          | 2,9                                     | 4,7                                      | 129                  | 0,073                | 7,7                        | 0,21              |
| 9        | 50          | 2,3                                     | 1,6                                      | 130                  | 0,270                | 7,7                        | 0,63              |
| 11       | 60          | 2,4                                     | $\infty$                                 | 99                   | 0                    | 10,1                       | 0                 |
| 17       | 80          | 2,0                                     | $\infty$                                 | 68                   | 0                    | 14,7                       | 0                 |
| 21,7     | 100         | 1,5                                     | 2,1                                      | 68                   | 0,325                | 14,7                       | 0,48              |
| 26       | 119         | 1,6                                     | 1,7                                      | 59                   | 0,332                | 16,9                       | 0,59              |

En ce qui concerne  $\rho$  (ou  $\rho\omega$ ) nous mettons ici en évidence une oscillation des ions autour de leur position d'équilibre. En effet, les forces agissant sur les anions adsorbés peuvent être, d'une part, une attraction électrostatique par l'anode, et une force de déformation élastique que nous pouvons prendre comme proportionnelle au déplacement du noyau de l'ion autour de sa position d'équilibre. En première approxi-

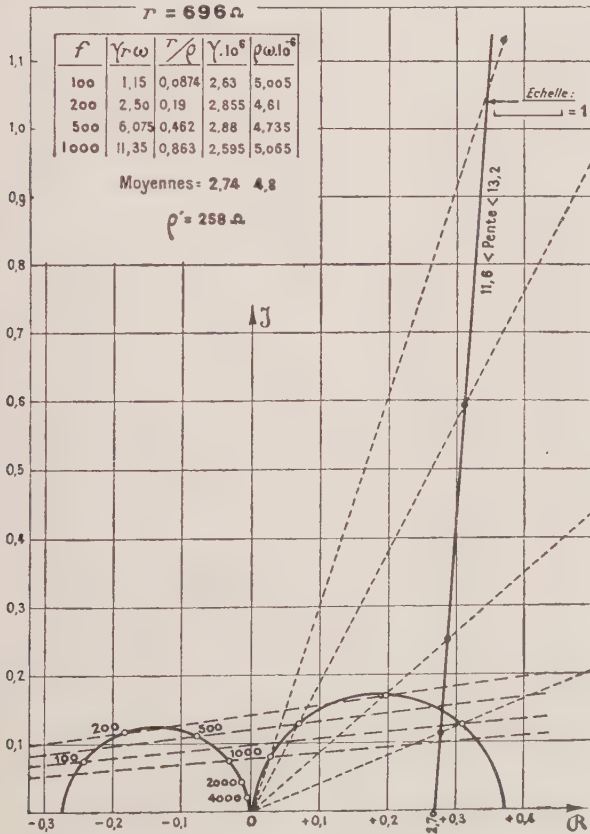


Fig. 34. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 3,2$  mA.

mation, nous pouvons supposer que sous l'influence du courant alternatif, ces ions entrent d'un bloc en vibrations forcées, le plan des centres des sphères ioniques se déplaçant parallèlement à lui-même. Lorsque le champ électrostatique s'accroît en fonction du garnissage, avec la tension continue aux bornes de

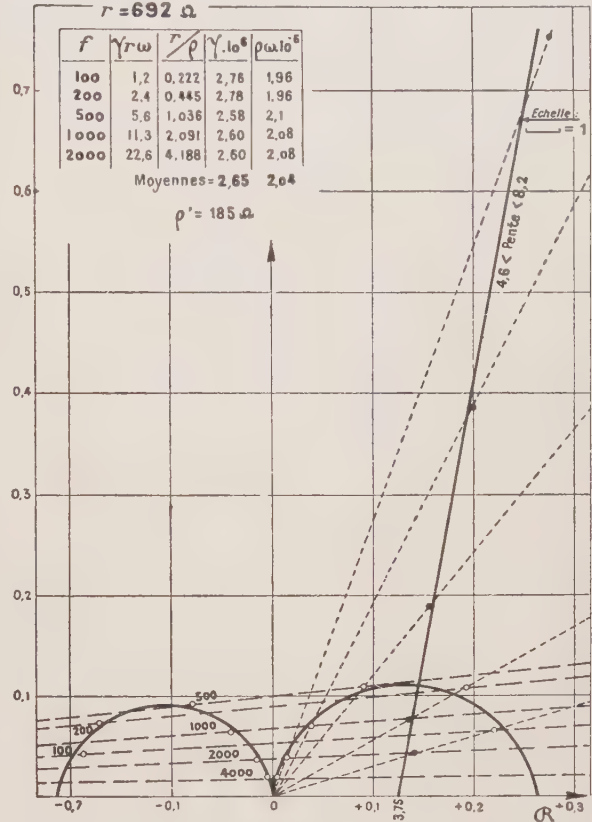


Fig. 35. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 5$  mA.

l'électrolyseur, l'amplitude des vibrations décroît pour devenir ensuite nulle :  $\rho\omega$  tend alors vers l'infini, c'est la région de champ électrostatique maximum qui correspond aussi au polissage dans le cas nous intéressant :  $\text{tg } \varphi$  est nul pour cette région. Un nouveau phénomène perturbe ensuite la couche d'ions et les pertes redeviennent notables.

**B. Essai d'interprétation des variations de  $\text{tg } \varphi$  en fonction du courant.** — Les résultats expérimentaux (fig. 42) montrent des variations concomitantes de  $\text{tg } \varphi$  (ou  $\rho\omega$ ) de  $\gamma$  et même de  $1/\rho'$ . Les pertes, après avoir légèrement diminué pour un faible courant continu, croissent, passent par un maximum, diminuent de nouveau, pour recommencer à passer par un nouveau maximum, etc.

Ces variations se retrouvent pour la capacité  $\gamma$ , un minimum de  $\gamma$  correspondant à un maximum de  $\text{tg } \varphi$ . La conductance  $1/\rho'$  présente de très légères variations analogues à celles de la capacité.

D'abord, ces variations ne peuvent pas être dues à des

erreurs expérimentales. Il existe en effet une concordance satisfaisante entre les trois variables. De plus,  $\tan \varphi$  est déterminée à partir de la pente de la droite résultante sur les figures 31 à 41. Les erreurs dont sont entachés les résultats expérimentaux sont difficiles à évaluer. Cependant, les points expérimentaux pris deux à deux

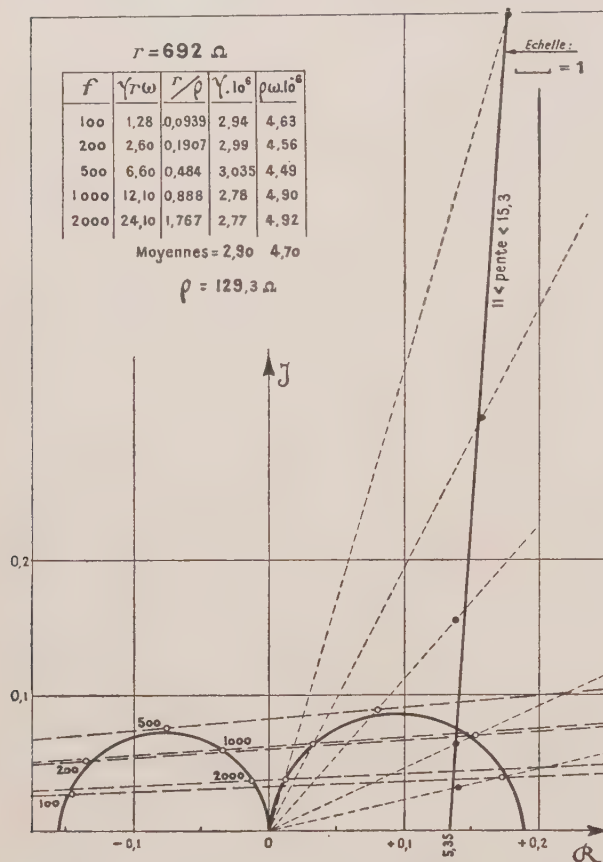


Fig. 36. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 7$  mA.

déterminent un certain nombre de droites dont les pentes s'échelonnent entre deux valeurs extrêmes : la différence entre ces dernières a été choisie comme écart maximum, l'erreur absolue réelle étant certainement très inférieure à cette limite.

Cette marge d'erreur est indiquée sur la figure 42. En aucun cas, elle ne peut expliquer les perturbations de la courbe  $\tan \varphi = f(i)$ ; celles de  $\gamma = f(i)$  correspondent parfaitement. Une meilleure détermination des courbes aurait exigé un plus grand nombre de points expérimentaux, ce qui nous aurait conduit à des manipulations très longues, incompatibles avec le volume relativement restreint de l'électrolyte, et la constance indispensable des dimensions des électrodes.

En effet, chaque point est un résultat de deux mesures au pont alternatif pour six fréquences différentes, sans compter la durée d'établissement d'un régime stable en continu, il nous a été impossible de mesurer plus de points sous peine de modifications fortuites des conditions expérimentales. Fournir une interprétation rigou-

reuse de ces variations dans ces conditions est délicat. La concordance des résultats nous permet cependant de supposer que les variations de la capacité et de l'angle de pertes jointes à celle de  $1/\rho'$  semblent être l'effet d'une diminution du champ électrostatique d'adsorption, les ions ayant alors un plus grand degré de liberté. L'augmentation de la masse en mouvement (deuxième couche d'ions  $\text{ClO}_4^-$  adsorbée) pourrait aussi se traduire par une diminution de la capacité, et une augmentation des pertes. Mais, dans ce cas, le champ d'extraction serait augmenté et il devrait en être de même de la conductance  $1/\rho'$  que nous rattachons à l'extraction, ce qui n'est pas le cas. Si nous supposons que les variations de l'angle de pertes sont proportionnelles aux variations de l'énergie disponible à l'interface, nous voyons que cette énergie aurait diminué entre un maximum et le minimum précédant proportionnellement aux nombres 10, 43 et 78. Or les énergies d'ionisation successives de l'aluminium sont proportionnelles aux nombres, 10, 40,5 et 89 (5,96 électrons-volts pour  $\text{Al}^+$ , 24,1 électrons-volts  $\text{Al}^{++}$  et 53,0 électrons-volts pour  $\text{Al}^{+++}$ ). L'hypothèse qui en découlerait nécessiterait, pour être infirmée ou confirmée, une étude approfondie des mesures nouvelles.

C. Discussion des résultats en fonction de la fréquence. — Le fait que les points expérimentaux se trouvent sur un cercle laisse supposer qu'il existe

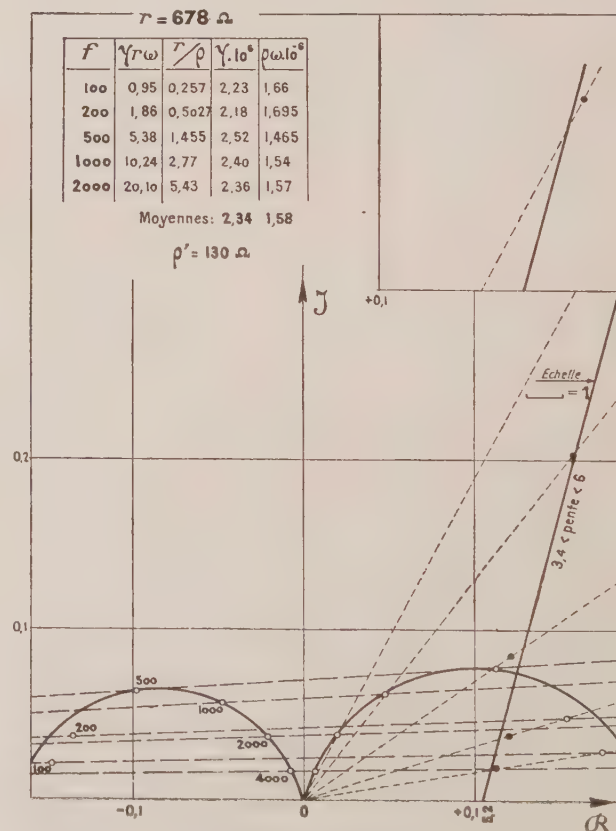


Fig. 37. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 9$  mA.

un phénomène de résonance en fonction de la fréquence, ce qu'on peut expliquer de la façon suivante.

Les ions adsorbés vibrent sous l'action du champ alternatif. Or, le système mécanique formé par tous les ions adsorbés possède une fréquence propre, c'est celle qui correspond à une impédance réelle, d'où la fréquence de résonance correspondant au point d'intersection du cercle expérimental et de l'axe réel non confondu avec l'origine O. Au-dessous de cet axe réel, l'admittance est inductive et ne peut être mesurée avec le pont tel qu'il était monté. Il faudrait alors utiliser un pont de Maxwell. Au dessus de l'axe réel, l'admittance est capacitive, ce sont les valeurs que nous avons mesurées.

L'amplitude du mouvement des ions changeant avec le courant continu, c'est-à-dire avec le champ électrostatique au voisinage de l'électrode, la fréquence de résonance change aussi, augmentant lorsque le champ électrostatique augmente et diminuant pour une augmentation de la masse en mouvement. C'est ce que l'on peut voir sur les figures 31 à 41.

D. Exemple d'un modèle électromécanique produisant une admittance quasi linéaire. — L'introduction de la masse des ions adsorbés pour expliquer les résultats expérimentaux permet la mise en équation du problème.

Il est évident que, vu la complexité du phénomène,

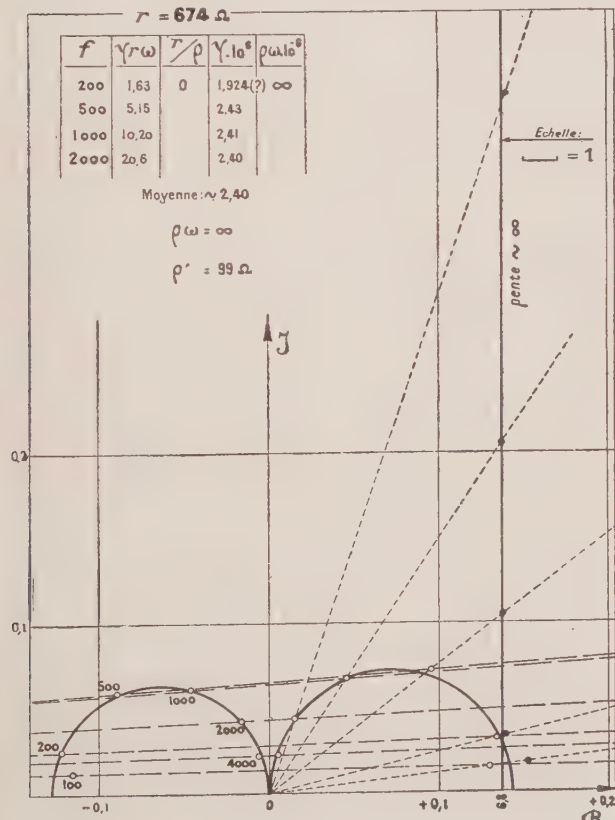


Fig. 38. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 11$  mA.

tous les calculs ne seront qu'approchés et ne permettront de donner que des résultats qualitatifs, les équations

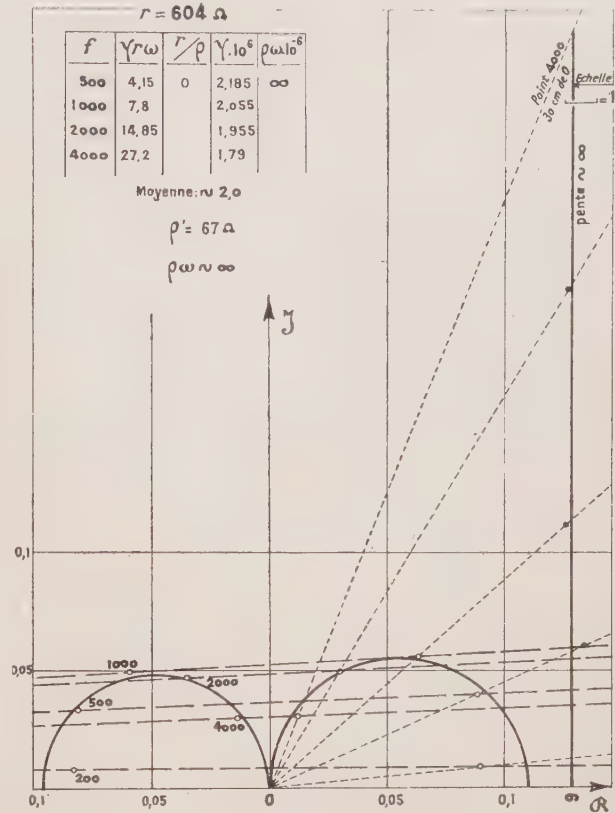


Fig. 39. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 17$  mA.

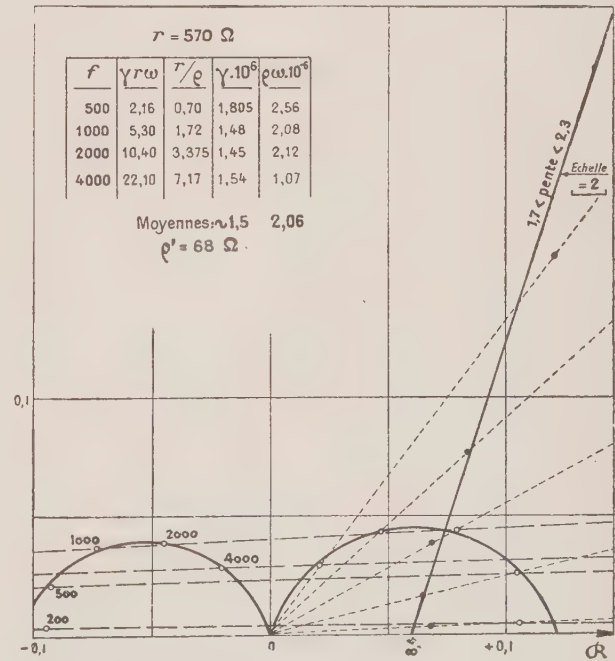


Fig. 40. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 21,7$  mA.

tions exactes étant difficiles à écrire et entraînant rapidement à des calculs inextricables.

Le modèle simple que nous proposons a été établi en considérant que le phénomène électromécanique est limité à la couche double. Cette hypothèse de départ est justifiée d'abord par les résultats expérimentaux que nous avons tenté d'interpréter précédemment, et par le fait que les ions en solution, du fait de leur hydratation et du faible champ alternatif auquel ils sont

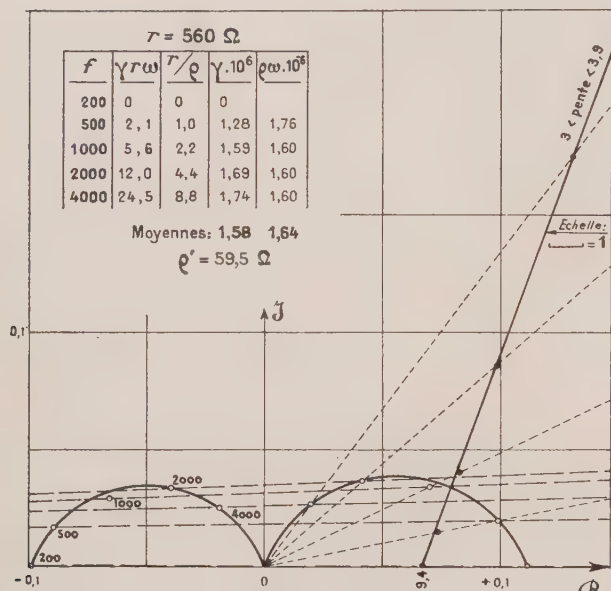


Fig. 41. — Courbes relatives au même cas qu'en figure 31, mais pour  $i = 26$  mA.

soumis doivent vibrer avec une amplitude du second ordre par rapport à celle de la couche d'ion adsorbée.

Nous considérerons donc que la masse en mouvement est simplement constituée par un plan matériel d'épaisseur très faible  $\lambda$ , d'une densité de charge  $Q$ , plan formé par  $\text{ClO}_4^-$  vibrant d'un seul bloc. Nous supposons que ce plan est soumis à un frottement proportionnel à sa vitesse, et à une force de rappel proportionnelle à son élongation. Ces hypothèses, nécessaires à la mise en équations sont difficilement vérifiables expérimentalement et ne seront justifiées que par l'accord des résultats avec l'expérience.

Si nous appelons  $E$  le champ électrique alternatif à la double couche, nous pourrions écrire avec les notations habituelles

$$\left. \begin{aligned} EQ\lambda &= m \frac{dv}{dt} + av + k \int v \times dt \\ &\text{(unités électrostatiques C.G.S.)} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

cette équation étant prise pour un centimètre carré de surface d'électrode.

Pour écrire l'équation électrique, nous allons chercher à décomposer la densité de courant totale en ses composantes.

Le plan que nous avons considéré crée, en vibrant, un courant de convection dont la valeur sera  $Q.v$  ( $v$  étant

la vitesse). Il forme, d'autre part, avec l'électrode une capacité dont le courant de charge sera  $\frac{\epsilon S}{4\pi} \frac{dE}{dt}$ . Enfin, comme nous l'avons vu précédemment, les sites de l'électrode où il y a extraction d'un ion  $M^+$  (ou décharge d'un anion) sont des endroits où la couche double est perturbée. Nous supposons qu'alors le plan présente une lacune et que, en ce point, la conductibilité est celle d'un milieu ionisé, de conductibilité spécifique  $\chi$ . Comme nous raisonnons sur une surface d'électrode de  $1 \text{ cm}^2$ , si nous appelons  $S_c$  et  $S_\lambda$  les surfaces occupées statistiquement par la capacité et par la région de conductibilité  $\chi$ , nous pourrions écrire

$$i = S_c Qv + \frac{\epsilon S_c}{4\pi} \frac{dE}{dt} + \chi S_\lambda E \quad \left( \begin{array}{l} \text{unités électro-} \\ \text{statiques C.G.S.} \end{array} \right) \quad (2)$$

avec

$$S_c + S_\lambda = 1 \text{ cm}^2$$

La résolution des équations (1) et (2) fournit l'ex-

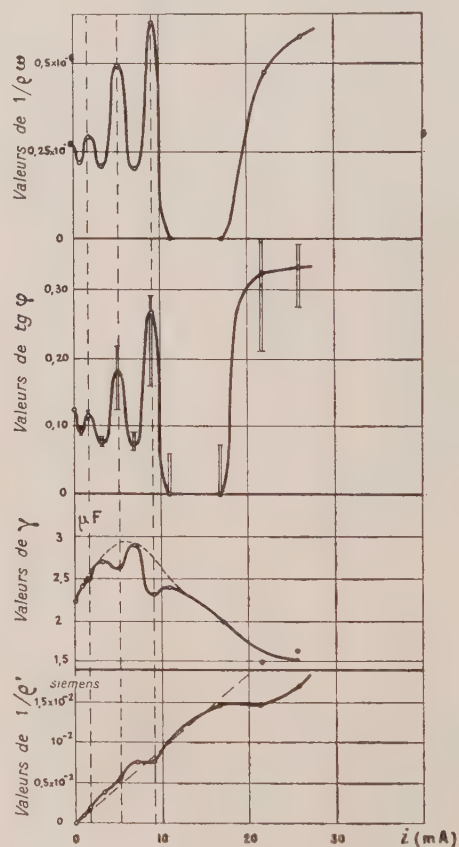


Fig. 42. — Courbes de  $1/\rho\omega$ ,  $\text{tg } \varphi$ ,  $\gamma$  et  $1/\rho'$  en fonction de  $i$ .

pression de l'admittance par centimètre carré de surface d'électrode

$$\frac{i}{V} = \chi \frac{S_\lambda}{e} + j \frac{\epsilon S_c}{4\pi e} \omega + \frac{Q^2 \lambda S_c / e}{a + j \left( m \omega - \frac{k}{\omega} \right)} \quad (3)$$

avec  $\frac{V}{e} = E$ .

Nous sommes alors amenés à poser

$$\chi \frac{S_z}{e} = K, \quad \frac{\varepsilon S_c}{4\pi e} = C$$

et

$$\frac{a \times \varepsilon}{4\pi Q^2 \lambda C} = R, \quad \frac{m \times \varepsilon}{4\pi Q^2 \lambda C'} = L, \quad \frac{k\varepsilon}{4\pi Q^2 \lambda C} = \frac{1}{C'}$$

L'admittance s'écrira alors

$$\alpha = K + jC\omega + \frac{1}{R + j\left(L\omega - \frac{1}{C'\omega}\right)}. \quad (4)$$

On peut donc, si les hypothèses que nous avons faites au début de ce paragraphe sont vérifiées, représenter

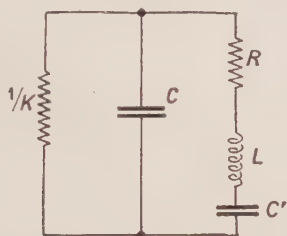


Fig. 43. — Schéma équivalent.

le phénomène à l'électrode par un schéma équivalent du type indiqué en figure 43.

Nous retrouvons un schéma d'allure analogue à celui que nous avons obtenu expérimentalement.

L'admittance peut se mettre sous la forme

$$\alpha = \frac{1 + KR - C\omega\left(L\omega - \frac{1}{C'\omega}\right) + j\left[C\omega R + K\left(L\omega - \frac{1}{C'\omega}\right)\right]}{R + j\left(L\omega - \frac{1}{C'\omega}\right)}. \quad (5)$$

Pour pouvoir aller plus loin, il nous faut faire une hypothèse sur les valeurs relatives de  $R$ ,  $L\omega$  et  $\frac{1}{C'\omega}$ . La discussion de cette équation va être faite suivant les valeurs de  $\omega$  par rapport à la pulsation propre du système oscillant telle que  $\omega_0'^2 = \frac{1}{LC'}$ .

1° Cas où  $\omega^2 \ll \frac{1}{LC'}$  ( $k$  très grand). — Le terme  $\frac{1}{C'\omega}$  est alors bien supérieur à  $L\omega$ . Nous pourrions écrire l'admittance

$$\frac{1 + KR + \frac{C}{C'} + j\left[C\omega R - \frac{K}{C'\omega}\right]}{R - j\frac{1}{C'\omega}}. \quad (6)$$

Si nous supposons l'angle  $\varphi$  petit, deux cas se présentent alors

$$a) \quad R \gg \left| -\frac{1}{C'\omega} \right| \quad \text{ou} \quad R \ll \left| -\frac{1}{C'\omega} \right|$$

On peut alors écrire le dénominateur de (6)

$$R - j\frac{1}{C'\omega} \sim R e^{-j\varphi}$$

avec

$$\lg \varphi = \frac{1}{RC'\omega};$$

l'admittance s'écrira alors

$$\alpha = \left\{ \frac{1}{R} + K + \frac{C}{RC'} + j\left[C\omega - \frac{K}{RC'\omega}\right] \right\} e^{j\varphi}.$$

La relation précédente représente une droite inclinée sur l'axe des abscisses et de pente négative

$$b) \quad R \ll \left| -\frac{1}{C'\omega} \right|.$$

Le dénominateur s'écrira alors

$$R - j\frac{1}{C'\omega} = -j\frac{1}{C'\omega} e^{j\varphi}$$

avec

$$\lg \varphi = RC'\omega.$$

Nous avons l'expression de l'admittance

$$\alpha = \left\{ K - RCC'\omega^2 + jC'\omega\left(1 + KR + \frac{C}{C'}\right) \right\} e^{-j\varphi}.$$

C'est l'équation d'une droite dans le cas où la perturbation apportée par le terme en  $\omega^2$  dans la partie réelle n'est pas trop importante

$$\left( \frac{C'\omega}{\frac{1}{K}} C\omega \right) \text{ petit.}$$

Elle est inclinée sur l'axe réel et a une pente positive.

2° Cas où  $\omega^2 = \frac{1}{LC'}$ . — L'admittance s'écrira alors

$$\alpha = \frac{1}{R} + K + jC\omega \quad (7)$$

C'est l'équation d'une droite perpendiculaire à l'axe réel.

3° Cas où  $\omega^2 \gg \frac{1}{LC'}$  ( $k$  petit). — Le terme en  $L\omega$  est alors très supérieur en celui en  $\frac{1}{C'\omega}$ . L'admittance s'écrira

$$\alpha = \frac{1 + KR - LC\omega^2 + j[C\omega R + KL\omega]}{R + jL\omega}. \quad (8)$$

Comme précédemment, nous envisageons deux cas :

a) Cas où  $R \gg L\omega$ . — Le dénominateur de (8) s'écrira

$$R + jL\omega = R e^{j\varphi}$$

avec

$$\lg \varphi = \frac{L\omega}{R}.$$

Nous aurons donc l'expression de l'admittance

$$\alpha = \left\{ \frac{1}{R} + K - \frac{LC}{R} \omega^2 + j\left(C\omega + \frac{K}{R} L\omega\right) \right\} e^{-j\varphi}.$$

La perturbation apportée à la partie réelle par le terme

$$\frac{LC}{R} \omega^2 = \frac{L\omega}{R} \ll C\omega$$

est faible d'après la condition initiale  $L\omega \ll R$ . Nous aurons donc, à ce terme près, l'équation d'une droite inclinée sur l'axe réel et de pente positive.

b) Cas où  $L\omega \gg R$ . — Le dénominateur de (8) s'écrit alors

$$R + jL\omega \cong jL\omega e^{-j\varphi}$$

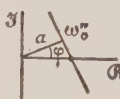
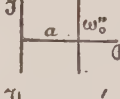
et l'admittance prend la forme

$$\alpha = \left\{ K + \frac{RC}{L} - j \left( \frac{1 + KR}{L\omega} - C\omega \right) \right\} e^{j\varphi}.$$

C'est l'équation d'une droite inclinée sur l'axe réel et de pente négative.

L'expression de  $\operatorname{tg} \varphi$  ne peut être considérée comme constante, dans tous les cas exposés précédemment, que si les variations de  $\omega$  sont faibles, au voisinage d'une valeur donnée, celle-ci donnant une droite moyenne représentative de l'admittance.

TABLEAU V. — Résumé de la discussion.

|                             | $\alpha$                                                                                                                                                               | Représentation                                                                      | $\operatorname{tg} \varphi$ | Partie imaginaire pour $\omega = \omega_0'' + \Delta\omega$ (faible désaccord)                                                  |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\omega^2 \sim \omega_0'^2$ | $\left[ R \gg \left  -\frac{1}{C'\omega} \right  \right] \left[ \frac{1}{R} + K + \frac{C}{RC'} \right] e^{j\varphi} + j \left( C\omega - \frac{K}{RC'\omega} \right)$ |    | $\frac{1}{RC'\omega}$       | $\Im \sim j2C\Delta\omega$                                                                                                      |
| $\omega^2 \sim \omega_0'^2$ | $\left[ R \ll \left  -\frac{1}{C'\omega} \right  \right] \left[ \frac{K - RCC'\omega^2}{jC'\omega(1 + KR + \frac{C}{C'})} \right] e^{-j\varphi}$                       |    | $RC'\omega$                 | $\Im = jC' \left( 1 + KR + \frac{C}{C'} \right) \Delta\omega$                                                                   |
| $\omega^2 \sim \omega_0'^2$ | $\frac{1}{R} + K + jC\omega$                                                                                                                                           |    | 0                           | $\Im = jC\Delta\omega$                                                                                                          |
| $\omega^2 \gg \omega_0'^2$  | $\left[ R \gg L\omega \right] \left[ \frac{1}{R} + K - \frac{LC}{R} \omega^2 \right] e^{-j\varphi} + j \left( C + \frac{K}{R} L \right) \omega$                        |   | $\frac{L\omega}{R}$         | $\Im = j \left( C + \frac{K}{R} L \right) \Delta\omega$                                                                         |
| $\omega^2 \gg \omega_0'^2$  | $\left[ R \ll L\omega \right] \left[ K + \frac{RC}{L} - j \left( \frac{1 + KR}{L\omega} - C\omega \right) \right] e^{j\varphi}$                                        |  | $\frac{R}{L\omega}$         | $\begin{cases} \Im = jC\omega \frac{2\Delta\omega}{\omega_0'' + 2\Delta\omega} \\ \Im \sim jC \times 2\Delta\omega \end{cases}$ |

Le résumé de la discussion est indiqué dans le tableau V. La dernière colonne donne les valeurs approchées de la partie imaginaire pour des faibles désaccords  $\Delta\omega$  au-dessus de la fréquence de résonance  $\omega_0''$ . On voit que les droites obtenues par ce calcul sont approximativement graduées linéairement en fréquence.

Nous retrouvons ce résultat sur les figures 31 à 41. Les droites représentatives de l'admittance sont approximativement graduées en fréquence, en particulier lorsque le point d'intersection de la droite, avec l'axe réel correspond à une pulsation élevée  $\omega_0$  comme c'est le cas pour  $i = 26$  mA (fig. 41). On a donc ce cas  $f_0 = 200$  Hz. Sur la droite le segment correspondant à 500 Hz — 200 Hz représente 11 mm, soit 3,66 mm par 100 Hz. De 500 à 1 000 Hz, on obtient 18 mm ( $5 \times 3,66 = 18,3$ ), de 1 000 à 2 000 Hz, on obtient 34,5 mm ( $10 \times 3,66 = 36,6$ ), de 2 000 à 4 000 Hz, l'accord est bien moins satisfaisant : 55 mm au lieu de ( $20 \times 3,66 = 73$ ). La proportionnalité semble dans ce cas se vérifier pour des valeurs de  $\Delta\omega$  très importantes.

Le cas se prêtant le mieux à l'interpolation de nos résultats expérimentaux est celui où

$$\omega^2 \ll \omega_0'^2 \quad \text{et} \quad R \ll \left| -\frac{1}{C'\omega} \right|.$$

Le calcul des ordres de grandeur n'apporteraient pas grand résultat en l'état actuel des choses, les valeurs de  $\lambda$  et  $\varepsilon$  étant difficiles à déterminer. Nous retiendrons de ce calcul que le modèle proposé peut représenter correctement les résultats qualitatifs expérimentaux, les hypothèses de départ se trouvent donc vérifiées, en première approximation. Une étude mathématique plus complète jointe à de nouveaux résultats expérimentaux devrait pouvoir permettre une meilleure connaissance du phénomène.

Nous pouvons cependant déjà dire que l'hypothèse de la couche d'ions adsorbée se trouve encore vérifiée, que la fréquence propre du système oscillant constituée par elle étant probablement supérieure aux fréquences utilisées pour nos mesures, le terme d'amor-

tissement peut être considéré comme faible par rapport à la force de rappel.

Le mécanisme du polissage électrolytique semble donc bien être celui que nous avons indiqué dans la partie II.

**E. Exemple de vérification.** — A titre de vérification, nous indiquerons des mesures faites au moyen de la méthode précédemment décrite, avec une anode d'argent dans une solution de cyanure de potassium à 50 grammes par litre.

Ce cas présente une particularité importante. On obtient en effet un excellent polissage électrolytique du métal dans des conditions électriques telles que la tension et le courant continu oscillent périodiquement. Au cours d'une étude de ce phénomène [53], nous avons remarqué que la traversée, à tension croissante, de la zone instable, était accompagnée d'une discontinuité dans la courbe du module de l'impédance de l'électrolyseur, ce module croissant brusquement. Nous avons aussi signalé la formation, pour des tensions supérieures à la tension d'oscillation, d'un dépôt anodique adhérent de couleur gris noir.

Les courbes de la figure 44 donnent les résultats obtenus par l'application de notre méthode de mesure en électrodes symétriques au cas de l'argent.

Les points indiqués représentent les mesures obtenues au pont. Il est donc nécessaire, pour obtenir l'impédance de l'électrolyseur, de faire une inversion ayant pour pôle le point d'affixe  $-1$  par rapport à l'origine 0. Le polissage a lieu aux environs de 25 mA (courant continu). Les oscillations à ce moment gênent les mesures, mais en choisissant une période d'oscillation aussi longue que possible, on peut faire tous les équilibres au pont pour la même valeur de l'intensité du courant continu. Les mesures sont alors difficiles, c'est ce qui explique la dispersion relative des points expérimentaux.

Pour les courants d'intensités inférieures à celle du courant de polissage (0, 2, 6 et 12 mA), nous obtenons des cercles d'impédance (inverses par rapport à  $-1$  des cercles représentés sur la figure) dont les rayons décroissent lorsque le courant croît. Pour le courant

de 25 mA, le rayon du cercle d'impédance croît brusquement, d'où augmentation du module pour une fréquence de mesure donnée. De plus, son centre est approximativement sur l'axe réel, nous aurons donc une droite représentative de l'admittance perpendiculaire à l'axe réel. Au-delà de la tension de polissage, le courant (continu) diminue et il se forme un dépôt anodique. La couche adsorbée doit alors être fortement

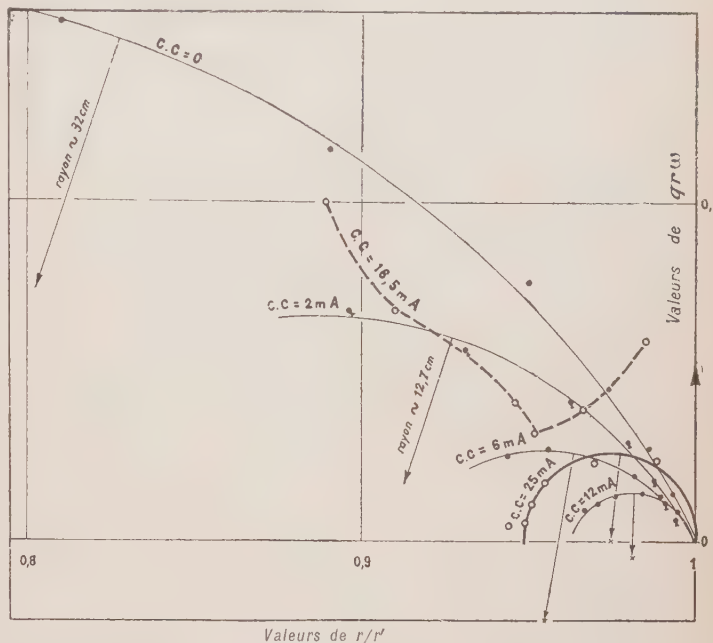


Fig. 44. — Courbes relatives à l'application de la méthode de mesure en électrodes symétriques au cas de l'argent : Ag/CNK 50 g par litre ; oscillations  $\sim$  25 mA.

perturbée et probablement disparaître. Le cercle que nous obtenions précédemment disparaît aussi, et est remplacé par la courbe dont l'allure est indiquée en trait discontinu. Il semblerait donc vérifié que l'obtention d'un cercle d'impédance est directement liée, comme nous l'avons supposé, à l'existence de la couche adsorbée.

## Conclusion

Les nombreuses études entreprises depuis le travail de base de P.-A. Jacquet (1930) sur le polissage électrolytique s'expliquent par les nombreuses applications de ce procédé tant dans le domaine de l'industrie et de la technique que de la recherche scientifique. Il s'applique en effet, par la qualité toute particulière des états de surface qu'il procure, aux études faisant appel aux propriétés superficielles des métaux (optique, métallographie, émission électronique, etc.) De plus, la possibilité qu'il offre d'enlever la couche superfi-

cielle sans perturber le matériau sous-jacent en fait un agent de choix pour la recherche des caractéristiques internes des solides pour lesquels ce procédé est applicable. Quelques exemples de ces travaux sont exposés au cours de l'introduction, travaux personnels ou effectués par d'autres chercheurs, au Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Sorbonne et dans d'autres laboratoires. Un procédé d'amincissement électrolytique, mis au point par l'auteur, est, en particulier, décrit.

Après avoir situé le problème, nous indiquons les résultats de quelques expériences montrant les principales caractéristiques du fonctionnement électrique d'une cellule de polissage électrolytique. Toutes ces expériences décrivent l'électrolyse du nickel ou d'un ferromnickel dans un bain acéto-perchlorique (P.-A. Jacquet).

Après avoir montré que la densité de courant pour une tension donnée n'était pas constante, mais une fonction de la surface de l'anode, nous lui substituons comme variable caractéristique du fonctionnement d'une cellule de polissage, la résistance apparente aux bornes de l'électrolyseur.

Un enregistreur électrolytique, que nous avons conçu en collaboration avec I. Epelboin, permet de suivre les variations de cette résistance au cours du temps d'électrolyse.

Nous avons pu montrer que le poli obtenu était le meilleur lorsque l'électrolyseur fonctionnait au maximum de sa résistance apparente.

Enfin, après avoir montré que les variations de la résistance apparente étaient dues au phénomène anodique, une étude de cette variable et de la polarisation de l'électrolyseur en fonction du temps joint à l'application de la théorie de Debye-Hückel suggère l'hypothèse que les différents effets de concentration (couche « visqueuse » anodique) ne sont pas responsables des phénomènes observés. En effet, il se forme une couche d'anions adsorbés sur l'électrode, complétée vers l'intérieur de l'électrolyte, par une couche de diffusion dont la densité de charge est positive : on retrouve alors l'hypothèse de Stern, relative à la double couche, en précisant le signe des charges en excès dans la couche diffuse.

L'hypothèse de la couche adsorbée ayant été formulée, nous avons calculé, en nous inspirant d'un travail de Wigner et Bardeen, l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu à l'anode, et nous trouvons que le champ électrique dû à la double couche est suffisant pour extraire les ions  $M^{n+}$  de l'électrode. Le mécanisme du polissage électrolytique peut être alors le suivant.

Soit  $\varphi_1$  l'énergie nécessaire à l'extraction d'un ion  $M^{n+}$  telle que

$$\varphi_1 = I + L - n\varphi_e,$$

$I$  désignant l'énergie d'ionisation,

$L$  l'énergie de sublimation,

$n$  la valence de l'ion métal  $M^{n+}$ ,

$\varphi_e$  l'énergie d'extraction d'un électron

et  $E$  l'énergie disponible due à la double couche.

Sur une pointe de métal, l'énergie  $\varphi_1$  sera minimum alors que l'énergie  $E$  sera maximum. Dans un creux ce sera le contraire. Nous aurons donc une attaque privilégiée sur les pointes, la quantité d'ions  $M^{n+}$  extraite par unité de temps étant plus grande que dans les creux, d'où nivellement de la surface anodique.

Le calcul a été fait pour différents métaux. Les ordres de grandeur sont satisfaisants. Nous n'avons cependant pas tenu compte, dans cette première approximation,

de l'énergie d'hydratation des ions  $M^{n+}$  dans la solution. Un calcul plus complet fait par le professeur E. Darmon et I. Epelboin et tenant compte de cette énergie donne des ordres de grandeur en meilleur accord [54].

Nous avons ensuite cherché à mettre en évidence expérimentalement la couche d'ions adsorbés. A cet effet, nous avons mesuré, à l'aide d'un pont à basse fréquence, l'impédance de la cellule de polissage pour différents régimes de fonctionnement.

Les mesures ont été faites non seulement en fonction du courant d'électrolyse, mais aussi en fonction de la fréquence du courant alternatif.

Afin de rendre possible une interprétation des résultats obtenus en courant alternatif, nous avons été amenés à choisir un schéma électrique de la cellule tenant compte aussi du courant continu d'électrolyse. Les premières mesures de l'impédance entre l'anode et la cathode nous ont conduit à utiliser pour représenter la couche double à l'électrode une capacité en parallèle avec une résistance.

Cette méthode de mesure présente deux inconvénients : d'abord une interaction entre les circuits « continu » et « alternatif », qui oblige à utiliser une inductance de choc et des capacités pour séparer les deux circuits, ensuite une dyssymétrie entre les électrodes, qui est mise en évidence dans les résultats obtenus.

Nous avons donc été amené à mettre au point une méthode de mesure entre électrodes symétriques, éliminant ces inconvénients.

Les mesures ainsi effectuées conduisent pour l'aluminium en solution perchlorique aussi bien que pour l'agent en solution de cyanure de potassium, à des cercles d'impédance (coordonnées réduites) montrant l'existence d'une résonance.

Nous avons cherché à interpréter ces mesures en faisant intervenir la masse de la couche adsorbée, une force de rappel et un amortissement du mouvement de cette couche. Les résultats du calcul sont en accord avec les expériences.

Il est à noter que cette méthode de mesure est aussi applicable dans le cas de décharges dans les gaz. Des essais préliminaires effectués pour la vapeur de mercure à basse pression ont dû être interrompus à cause de difficultés d'appareillage, mais montrent que les mesures sont possibles.

La méthode d'étude du processus aux électrodes que nous avons mise au point permet aussi une interprétation de certains phénomènes observés en courant continu, en particulier en ce qui concerne la couche d'anions adsorbés, qu'elle met en évidence.

Bien que le procédé de mesure et les méthodes d'interprétations puissent certainement être encore perfectionnés nous croyons que cette technique permettra, en les présentant sous un jour nouveau, une étude plus complète des phénomènes aux électrodes.

C'est pour moi un agréable devoir de remercier

M. le professeur E. Darmais, membre de l'Institut, directeur du Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Sorbonne, qui, par ses conseils précieux et l'intérêt qu'il a bien voulu constamment témoigner à mon travail poursuivi dans ce laboratoire, m'a permis de le mener à bien. Je le prie de trouver ici l'hommage de ma reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier M. I. Epelboin, maître de recherches au Centre national de la Recherche scientifique qui fut à l'origine de ce travail en dirigeant la préparation de mon diplôme d'Études supérieures, ainsi que mes collègues du laboratoire et en particulier MM. B. Pistoulet et A. Marais qui, par de fructueuses discussions, m'ont secondé dans ma tâche.

## Bibliographie

- [1] P.-A. JACQUET. *Le polissage électrolytique des surfaces métalliques*. Éditions « Métaux ».
- [2] SPITALSKI. *Brevet allemand n° 225 873* (1910).
- [3] L. CAPDECOMME. *Thèse*, Paris (1937).
- [4] W.-C. ELMORE; Properties of the surface magnetisation in ferromagnetic crystals. *The physical Review*, 1<sup>er</sup> juin 1937, t. 51 (2<sup>e</sup> série), p. 982-988.
- [5] P. ABADIE et I. EPELBOIN; Sur une méthode d'étude de la texture magnétique. *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 24 mai 1948, t. 226, p. 1706-1708.
- [6] A. MARAIS. *Thèse*, Paris (1955).
- [7] I. EPELBOIN; Etude des métaux par les ondes hertziennes à l'aide de perméamètres à enroulements démontables. *L'Onde électrique*, août-septembre 1948, t. 28, p. 322-327.
- [8] C. CHALIN et I. EPELBOIN; Sur l'aminçissement des rubans et des fils métalliques par polissage électrolytique. *Le Journal de Physique et le Radium*, novembre 1951, t. 12 (8<sup>e</sup> série) p. 885-886.
- [9] P. JACQUET; Sur le mécanisme du polissage électrolytique du cuivre. *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 3 février 1936, t. 202, p. 402-404.
- [10] W.-C. ELMORE; Electrolytic polishing. *Journal of applied Physics*, décembre 1940, t. 11, p. 797-799.
- [11] U.-R. EVANS et D. WHITWHAM. *Journal of the electrodepositors technical Society*, 1947, t. 22, p. 24.
- [12] T.-P. HOAR et J.-A. MOWAT. *Nature*, 1950, t. 165, p. 64.
- [13] J.-McG. TEGART et R.-C. VINES; Le mécanisme du polissage électrolytique des métaux. *Revue de Métallurgie*, avril 1951, 48, p. 245-250.
- [14] P. JACQUET. *Nature*, 1935, t. 135, p. 1076.
- [15] C. CHALIN. Diplôme d'Études supérieures, Paris (1948).
- [16] I. EPELBOIN et C. CHALIN; Procédé d'étude du polissage électrolytique. *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 26 janvier 1948, t. 226, p. 324-326.
- [17] C. CHALIN et I. EPELBOIN; Sur le polissage électrolytique du plomb. *Revue générale de l'Electricité*, juin 1948, t. 57, p. 254-257.
- [18] E. DARMAIS, I. EPELBOIN et C. CHALIN; Quelques réflexions concernant le polissage électrolytique. *Bulletin de la Société française des Electriciens*, septembre 1950, t. 10, 6<sup>e</sup> série, p. 414-416.
- [19] KOCH et STANAU; *Metallwirtschaft*, 1941, t. 20, p. 752.
- [20] L.-F. BATES et C.-D. MEE; A bridge method for the control of electrolytic polishing. *Journal of scientific Instruments*, novembre 1950, t. 27, p. 317-318.
- [21] D. AMINE. *Thèse*, Paris (1951).
- [22] KORTUM et BOCKRIS. *Textbook of Electrochemistry*, Londres (1951), p. 403 et suivantes, p. 704.
- [23] E. WIGNER et J. BARDEEN; Theory of the work functions of monovalent metals. *The physical Review*, 1<sup>er</sup> juillet 1935, t. 48 (2<sup>e</sup> série), p. 84-87.
- [24] A. SOMMERFELD; *Die Naturwissenschaften*, 1927, t. 15, p. 825 et 1928, t. 16, p. 374.
- [25] G. FRENKEL; *Zeitschrift für die Physik*, 1928, t. 49, p. 31.
- [26] *Handbuch der Physik*, t. 24, édité à Berlin (1933), p. 424.
- [27] J. BARDEEN; Theory of the work functions. II The surface double layer. *The physical Review*, 1<sup>er</sup> mai 1936, t. 49 (2<sup>e</sup> série), p. 654-663.
- [28] E. WIGNER et F. SEITZ; On the constitution of metallic Sodium. *The physical Review*, 15 septembre 1934, t. 46 (2<sup>e</sup> série), p. 509-524.
- [29] E. WIGNER et F. SEITZ; On the constitution of metallic sodium. *The physical Review*, 15 mai 1933, t. 43 (2<sup>e</sup> série), p. 804-810.
- [30] E. WIGNER; On the interaction of electrons in metals. *The physical Review*, 1<sup>er</sup> décembre 1934, t. 45 (2<sup>e</sup> série), p. 1002-1011.
- [31] F. SEITZ; The technical constitution of metallic lithium. *The physical Review*, 1<sup>er</sup> mars 1935, t. 47 (2<sup>e</sup> série), p. 400-412.
- [32] H. WAILIN et J.-A. REYNOLDS; Positive and negative thermionic emission from molybdenum. *The physical Review*, 1<sup>er</sup> novembre 1935, t. 48 (2<sup>e</sup> série), p. 751-754.
- [33] KORTUM et BOCKRIS. *Textbook of electrochemistry*, p. 634.
- [34] SMITHIELLS. *Metal reference book*, édité à Londres (1949).
- [35] G. SUTRA. *Revue générale des Sciences*, 1949, t. 61, p. 54.
- [36] E. DARMAIS. *Journal de Chimie physique*, 1952, t. 49, p. e. 151.
- [37] M<sup>me</sup> G. DARMAIS et E. DARMAIS; Quelques remarques sur les courbes electrocapillaires. *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 1<sup>er</sup> mars 1954, t. 238, p. 971-975.
- [38] BUTLER. *Electrocapillarity*, édité à Londres (1940), p. 67.
- [39] F. KRUGER et H. KROMREICH; Shape of the ideal electrocapillary curve. *Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 15 août 1913, t. 19, p. 617-622.
- [40] WARLEY. *Philosophical Transactions*, 1871, t. 101, p. 129.
- [41] G. LIPPMANN. *Poggendorf Annalen*, 1878, t. 149, p. 547.
- [42] A. FRUMKIN. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1923, t. 103, p. 55.
- [43] J.-St.-L. PHILPOT; Experimental support for Stern's theory of the electrolytic double layer. *The philosophical Magazine*, avril 1932, t. 13, p. 775-795.
- [44] OVERBECK. *Wiedemann Annalen*, 1887, t. 31, p. 387.
- [45] J.-N. PRING; Some factors determining the cathode overvoltage. *Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 15 mars 1913, t. 19, p. 255-262.
- [46] *Abh. Bunsen Ges. N° 3*.
- [47] M. KNOBEL; Commutator measurement on polarized electrodes. *Journal of the american chemical Society*, décembre 1924, t. 46, p. 2613-2621.
- [48] E. NEWBURY; Overvoltage and transfer resistance. *Proceedings of the royal Society of London*, 2 mars 1925, t. 107, p. 486-495. — Controlling factors of transfer resistance. *Proceedings of the royal Society of London*, 1<sup>er</sup> mai 1926, t. 111, p. 182-189. — Anodic overvoltage measurements. *Proceedings of the royal Society of London*, 1<sup>er</sup> février 1927, t. 114, p. 103-111.
- [49] F.-P. BOWDEN et E.-K. RIDEAL; Electrolytic behaviour of thin films. Part. I, Hydrogen, part. II, The area of catalytically active surfaces. *Proceedings of the royal Society of London*, 1<sup>er</sup> août 1928, t. 120, p. 59-85. — Changes in area and catalytic activities of metallic surfaces on passing from the solid to the liquid states. *Proceedings of the royal Society of London*, 1<sup>er</sup> juillet 1930, t. 128, p. 317-329.
- [50] F. KRÜGER; *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1903, t. 45, p. 1. Oscillatory discharge of polarized cells. *Annalen der Physik*, 27 novembre 1906, t. 21, p. 701-755. — *Zeitschrift für Electrochemie*, 1913, t. 19, p. 620.
- [51] M. PROSKURNIN et A. FRUMKIN; General discussion on colloidal electrolytes. *Transactions of the Faraday Society*, janvier 1935, t. 31, p. 110-115.
- [52] D.-C. GRAHAME; Measurements of the capacity of the electrical double layer at a mercury electrode. *Journal of the american chemical Society*, septembre 1949, t. 71, p. 2975-2978.
- [53] C. CHALIN; Sur l'étude d'oscillations périodiques obtenues au cours de la dissolution anodique de l'argent. *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 30 juillet 1951, t. 233, p. 362-364.
- [54] E. DARMAIS, I. EPELBOIN; Sur une théorie du polissage électrolytique. *Bulletin de la Société française des Electriciens*, juin 1954, t. 4 (7<sup>e</sup> série), p. 344-353.
- [55] W.-J. MULLER et LÖW; passivity of nickel. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, novembre 1933, t. 39, p. 873-879.



## DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Sur l'application des ondes centimétriques  
à l'étude des phénomènes optiques  
et en particulier de la diffraction par un demi-plan.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 juillet 1954.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

Jean SARRHAIL.

---

IMPRIMERIE CHAIX

20, rue Bergère - PARIS

— 3679 H-518-10-56 —

---



